ENCYCLOPÉDIE

CHIMIQUE

PUBLIÉE SOUS LA DIRECTION DE

M. FREMY

Membre de l'Institut, professeur à l'École polytechnique, directeur du Muséum
Membre du Conseil supérieur de l'instruction publique

PAR UNE RÉUNION

D'ANCIENS ÉLÈVES DE L'ÉCOLE POLYTECHNIQUE, DE PROFESSEURS ET D'INDUSTRIELS

ET NOTAMMENT DE

MM. **ARSON** et **AUDOUIN**, ing. en chef des travaux chim. à la Compagnie parisienne du gaz
H. **BECQUEREL**, répétiteur à l'École polytechnique; **BERTHELOT**, sénateur, membre de l'Institut
BOUILLET, ing. dir. de la maison Christophle; M. **BOURGEOIS**, prép. du cours de chimie organique au Muséum
BOURGOIN, profes. à l'École de pharm.; **BOUTAN**, ingén. des Mines; **CAMUS**, directeur de la Compagnie du gaz
Ad. **CARNOT**, directeur des études de l'École des mines; **CHASTAING**, pharmacien en chef de la Pitié
CLÈVE, prof. à l'Université d'Upsal; Ch. **CLOEZ**, répétit. à l'École polyt.; **CUMENGE**, ing. en chef des mines
CURIE (J.), maître de conférences à la Faculté des sciences de Montpellier; **DEBIZE**, ingénieur des manuf. de l'État
DEBRAY, membre de l'Institut; **DECAUX**, directeur des teintures des manuf. de l'État; **DEHÉRAIN**, prof. au Muséum
DITTE, professeur à la Faculté des sciences de Caen; **DUBREUIL**, président de la chambre de commerce à Limoges
DUCLAUX, prof. à l'Instit. agronom.; **DUPRÉ**, s.-dir. du labor. municipal; **DUQUESNAY**, ing. des manuf. de l'État
EUVERTE, directeur des forges de Terre-Noire; De **FORCRAND**, docteur ès-sciences; **FUCHS**, ing. en chef des Mines
GAUDIN, ancien élève de l'École polytechnique, prof. de chimie; **GIRARD**, directeur du laboratoire municipal
L. **GRUNER**, inspecteur général des mines; **GUNTZ**, docteur ès-sciences
HENRIVAUX, direct. de la manuf. des glaces de St-Gobain; **HERSEL**, ingénieur civil des Mines
JOANNIS, docteur ès-sciences; **JOLY**, maître de conférences à la Sorbonne
JOULIE, pharmacien en chef de l'hospice Dubois; **JUNGFLEISCH**, professeur à l'École de pharmacie
KOLB, administrateur de la Société des manufactures des produits chimiques du Nord
LEIDIÉ, pharm. en chef de l'hôpital Necker; **LEMOINE**, ing. en ch. des ponts et chaussées, répétit. à l'École polytechnique
LODIN, ing. des mines; **MALLARD**, prof. à l'École des mines; **MARGOTTET**, prof. à la Faculté des sciences de Dijon
MARGUERITTE, prés. du conseil d'admin. de la compagnie paris. du gaz; **MARGUIN**, anc. élève de l'École polyt.
MATHEY, dir. des houillères de Blanzy; **MEUNIER** (Stanislas), aide natur. au Muséum; **MOISSAN**, agrégé à l'Éc. de pharm.
MOUTIER, examinateur de sortie à l'École polytechnique
MUNTZ, dir. des travaux pratiques de Chimie au cons. des Arts-et-Métiers; **NIVOIT**, profes. à l'École des ponts et chaussées
ODENT, anc. élève de l'École polytechnique; **OGIER**, dir. du laboratoire de toxicologie à la préfecture de police
PABST, chimiste principal au laboratoire municipal; **PARMENTIER**, profes. de la Faculté des sciences de Montpellier
PÉCHINEY, directeur des usines de produits chim. du midi; **PERSOZ** fils, directeur de la condition des soies
POMMIER, industriel; **PORTES**, pharm. en chef de l'hôpital de Lourcine; **PRUNIER**, prof. à l'École de pharmacie
RIBAN, directeur du laboratoire de la Sorbonne; **ROSWAG**, ingénieur civil des Mines
ROUSSEAU, s.-dir. du laboratoire de chimie de la Sorbonne; **SABATIER**, prof. à la Faculté des sciences de Toulouse
SARRAU, professeur à l'École polytechnique; **SCHLAGDENHAUFEN**, prof. à la Faculté de médecine de Nancy
SCHLŒSING, prof. au Conservatoire des arts et métiers; **SOREL**, anc. ingén. des manuf. de l'État
TERREIL, aide naturaliste au Muséum; **TERQUEM**, professeur à la Faculté de Lille
URBAIN, répétiteur à l'École centrale des arts et manufactures; **VERNEUIL**, professeur de chimie
VIEILLE, ing. des poudres et salpêtres; **VILLIERS**, agrégé à l'École de pharm.; **VINCENT**, prof. à l'École centr.
VIOLLE, prof. à la Faculté des sciences de Lyon; **WELDON**, membre de la Société royale de Londres, etc.

TOME VII

OU

TOME III DE LA CHIMIE ORGANIQUE

ALDÉHYDES

2e fascicule . **Carbonyles. — Quinons — Aldéhydes à fonction mixte.**

Par M. EDME BOURGOIN

Professeur à l'École supérieure de Pharmacie de Paris et professeur agrégé à la Faculté de médecine

PARIS

Vve CH. DUNOD, ÉDITEUR

LIBRAIRE DES CORPS NATIONAUX DES PONTS ET CHAUSSÉES, DES CHEMINS DE FER
DES MINES ET DES TÉLÉGRAPHES

49, Quai des Augustins, 49

1885

ALDÉHYDES

Par M. Edme BOURGOIN
Professeur à l'École supérieure de Pharmacie de Paris.



TROISIÈME PARTIE

CARBONYLES

CHAPITRE PREMIER

GÉNÉRALITÉS.

M. Berthelot a donné le nom de *Carbonyles* aux aldéhydes qui dérivent des alcools et des carbures incomplets.

Les corps qui se rangent actuellement dans cette catégorie des aldéhydes sont encore peu nombreux : l'oxyde d'allylène, le camphre du Japon et ses isomères, le diphénylène-carbonyle, dernier corps précédemment décrit parmi les acétones sous le nom de *diphénylacétone*. On doit vraisemblablement placer encore ici le *subérone*, $C^{14}H^{12}O^{2}$.

Ces corps aldéhydiques doivent être considérés comme les types de séries homologues et de beaucoup d'autres composés, doués des mêmes propriétés et des mêmes réactions fondamentales.

Voici ces réactions, dont les trois premières appartiennent à la fonction aldéhydique :

1° Les carbonyles fixent de l'hydrogène et se transforment en alcools incomplets.

Tel est le cas du camphre, qui se change en alcool *campholique* par simple fixation d'une molécule d'hydrogène :

$$C^{20}H^{16}O^{2} + H^{2} = C^{20}H^{18}O^{2}.$$

C'est là la réaction la plus générale que l'on puisse invoquer pour caractériser la fonction aldéhydique, car elle s'applique aussi bien aux aldéhydes proprement dits ou primaires qu'aux aldéhydes secondaires ou acétones, aux aldéhydes à fonctions mixtes et aux quinons.

Réciproquement, les alcools ainsi formés reproduisent leurs générateurs par perte d'hydrogène. C'est ainsi que le camphre de Bornéo se transforme en camphre par oxydation :

$$C^{20}H^{18}O^{2} + O^{2} = H^{2}O^{2} + C^{20}H^{16}O^{2}.$$

2° Les carbonyles peuvent être formés, directement ou indirectement, par la substitution de deux équivalents d'oxygène à deux équivalents d'hydrogène dans les carbures incomplets. Tel est le cas de l'oxyde d'allylène, qui dérive directement du propylène par oxydation :

$$C^{6}H^{6} + 2O^{2} = H^{2}O^{2} + C^{6}H^{4}O^{2},$$

c'est-à-dire :

$$C^{6}H^{4}(-)(H^{2}) + 2O^{2} = H^{2}O^{2} + C^{6}H^{4}O^{2}(-).$$

3° On peut aussi les obtenir synthétiquement, à la manière des aldéhydes primaires et secondaires, en oxydant par l'acide chromique des carbures encore plus incomplets que les précédents, dérivant de ces derniers par perte d'hydrogène. Par exemple, l'allylène engendre l'oxyde d'allylène :

$$C^{6}H^{4} + O^{2} = C^{6}H^{4}O^{2}.$$

Le térécamphène engendre un camphre lévogyre :

$$C^{20}H^{16} + O^{2} = C^{20}H^{16}O^{2}.$$

4° Ils se forment dans la distillation sèche des acides bibasiques, avec élimination des éléments de l'eau et de l'acide carbonique. C'est ainsi que l'acide succinique donne naissance à de l'oxyde d'allylène :

$$C^{8}H^{6}O^{8} = C^{6}H^{4}O^{2} + C^{2}O^{4} + H^{2}O^{2}.$$

Mais on conçoit que les acides bibasiques, dont la nature est si variée, puissent engendrer des aldéhydes très différents les uns des autres : des carbonyles, susceptibles de s'oxyder sans perte de carbone pour former des acides organiques; des acétones, capables de se scinder par oxydation en deux acides organiques renfermant par conséquent moins de carbone dans leurs molécules que le générateur, etc.

5° Ils fixent l'oxygène sous l'influence des alcalis ou des métaux alcalins pour engendrer les acides monobasiques correspondants.

Ainsi, d'après de Montgolfier, le camphre ordinaire peut fixer directement, sous l'influence du sodium, deux équivalents d'oxygène pour former du camphate de sodium :

$$C^{20}H^{16}O^{2} + O^{2} = C^{20}H^{16}O^{4}.$$

6° Ils s'unissent aux éléments de l'eau et se changent en acides monobasiques (Delalande) :

$$C^{20}H^{16}O^2(—) + H^2O^2 = C^{20}H^{18}O^4.$$

7° En fixant six équivalents d'oxygène, ils se transforment en acides bibasiques. Tel est le cas du camphre, qui fournit de l'acide camphorique par oxydation :

$$C^{20}H^{16}O^2(—) + 3O^2 = C^{20}H^{16}O^8.$$

Ces deux dernières réactions, qui sont liées à la nature incomplète de la molécule, appartiennent en propre aux carbonyles et différencient nettement ces derniers des autres aldéhydes.

En effet, les carbonyles sont des corps doublement incomplets : d'abord par leur fonction aldéhydique, ensuite parce que le carbure dont ils dérivent n'a pas été saturé par la fixation de l'oxygène. Voici d'ailleurs comment M. Berthelot s'exprime à ce sujet :

« Il résulte de leur synthèse que les carbonyles sont eux-mêmes des corps incomplets, et cela indépendamment de leur fonction d'aldéhyde. Outre l'aptitude à se changer en alcool par hydrogénation, en temps qu'aldéhydes en général, ils offrent ce caractère spécial de fixer par surcroît les éléments de l'eau, H^2O^2, et même, en principe, de tout autre corps simple ou composé occupant le même volume gazeux.

« C'est ainsi que la fixation des éléments de l'eau change les carbonyles en acides monobasiques. Elle est pareille à la fixation de l'eau sur l'oxyde de carbone, laquelle engendre l'acide formique, et elle s'opère de même avec le concours des alcalis :

$C^2O^2\ (—) + H^2O^2 = C^2H^2O^4$ Acide formique

$C^{20}H^{16}O^2(—) + H^2O^2 = C^{20}H^{18}O^4$ — campholique

$C^{26}H^8\ O^2(—) + H^2O^2 = C^{26}H^{10}O^4$ — diphénylformique

$C^6\ H^4O^2(—) + H^2O^2 = C^6H^6O^4$ — propionique.

« En vertu du même caractère incomplet, les carbonyles sont changés en acides bibasiques par fixation de six équivalents d'oxygène :

$C^{20}H^{16}O^2(—) + O^6 = C^{20}H^{16}O^4,O^4$ Acide camphorique

$C^6\ H^4\ O^2(—) + O^6 = C^6\ H^4\ O^4,O^4$ — malonique.

Cette fixation peut être interprétée de deux manières : soit que le camphre fixe d'abord O^2, à la manière de l'aldéhyde ordinaire qui devient acide acétique : le caractère incomplet de l'acide dérivé du camphre le rendrait apte aussitôt à fixer O^4 additionnel, soit que le camphre tende à former du premier coup les deux acides

$$C^2H^2O^4 + C^{18}H^{14}O^4,$$

suivant le type de l'oxydation de l'acétone, qui engendre

$$C^2H^2O^4 + C^4H^4O^4;$$

mais les deux acides dérivés du camphre se combineraient ensemble à l'état naissant, toujours en raison du caractère incomplet de l'un d'entre eux.

« Ces carbonyles pouvant être formés analytiquement au moyen d'une seule molécule d'acide bibasique, par perte d'eau et d'acide carbonique,

$$C^{2n}H^{2p}O^{8} - C^{2}O^{4} - H^{2}O^{2} = C^{2n-2}H^{2p-2}O^{2},$$

c'est-à-dire,

$$C^{2n-4}H^{2p-4}.C^{2}H^{2}O^{4}.C^{2}H^{2}O^{4} - C^{2}O^{4} - H^{2}O^{2} = C^{2n-4}H^{2p-4}.H^{2}.C^{2}O^{2}(-),$$

ce mode de formation rappelle celui des acétones. Mais ceux-ci dérivent de deux molécules distinctes d'acide monobasique, ce qui leur assigne une composition bien différente, surtout au point de vue du caractère incomplet des carbonyles.

« Le tableau suivant exprime l'ensemble des réactions parallèles des carbonyles et leurs relations expérimentales avec les carbures générateurs :

CARBONYLES

OXYDE D'ALLYLÈNE	CAMPHRE	DIPHÉNYLÈNE CARBONYLE
$C^6H^4O^2$[-] ou $C^2H^2.C^2H^2.C^2O^2$[-].	$C^{20}H^{16}O^2$ ou $C^{10}H^8.C^8H^8.C^2O^2$[-].	$C^{26}H^8O^2$[-] ou $C^{12}H^4.C^{12}H^4.C^2O^2$[-].
C^2H^4[-][-] + O^2.	$C^{20}H^{16} + O^2$.	. . . .
C^6H^4[-](H^2) + $O^2 - H^2$.	$C^{20}H^{16}$[-](H^2) + O^2H^2.	$C^{26}H^8(H^2)$[-] + $O^2 - H^2$.
$C^6H^4(H^2)$ ou $C^2H^2.C^2H^2.C^2(H^2)$[-].	$C^{20}H^{18}$ ou $C^{20}H^8.C^8H^8.C^2(H^2)$[-].	$C^{26}H^{10}$ ou $C^{12}H^4.C^{12}H^4.C^2(H^2)$[-].
$C^6H^4(H^2O^2)$[-]. Alcool.	$C^{20}H^{16}H^2O^2$. Alcool.	$C^{26}H^8(H^2O^2)$. Alcool.
$C^6H^4O^2$[-] + H^2O^2. Acide monobasique.	$C^{20}H^{16}H^2 + H^2O^2$. Acide monobasique.	$C^{26}H^8O^2 + H^2O^2$. Acide monobasique.
$C^6H^4O^2$[-] + $O^6 = C^6H^4(O^4)(O^4)$. Acide bibasique.	$C^{20}H^{16}O^2 + O^6$. Acide bibasique.	. . . .
C^8H^6 ou $C^4(C^2H^2.C^2H^2.C^2H^2)$[-][-].	$C^{22}H^{18}$ (Inconnu).	$C^{26}H^{10}$ ou $C^4(C^{12}H^4.C^{12}H^4.H^2$. Phénanthrène.
$C^8H^6 + 2O^4 = C^8H^6O^8$. Acide bibasique.	$C^{22}H^{18}O^8$. Acide bibasique (Haller).	$C^{26}H^{10} + O^8$. Acide bibasique.
$C^8H^6O^8 - C^2O^4 - H^2O^2 = C^6H^4O^2$?	. . . .	$C^{26}H^{10}O^8 - C^2O^4 - H^2O^2 = C^{26}H^8O^2$.
$C^6H^6O^4 - C^2O^4 = C^4H^6$ } Carbure dérivé	. . . .	$C^{26}H^{10}O^4 - C^2O^4 = C^{24}H^{10}$ } Carbure dérivé
C^4H^6 ou $(C^2H^2.C^2H^2)H^2$ } de l'acide monobasique.	$C^{18}H^{18}$ ou $(C^{10}H^8.C^8H^8)H^2$.	$C^{24}H^{10}$ ou $(C^{12}H^4.C^{12}H^4)H^2$ } de l'acide monobasique.

« La théorie qui précède repose sur des relations de fait, indépendantes de toute hypothèse concernant la constitution interne des carbures, des aldéhydes ou des acides; mais il est facile de la rattacher à ce que nous savons de la formation des carbures eux-mêmes, sans avoir besoin de recourir à des radicaux, ni même à un symbolisme particulier.

Tous les carbures peuvent être dérivés du formène par l'union successive de ce carbure à une première molécule de formène, avec séparation d'un volume d'hydrogène égal ou supérieur à celui du formène qui entre en combinaison. Les aldéhydes à leur tour (aldéhydes proprement dits, acétones, carbonyles) résultent en fait de la substitution de l'oxygène à l'hydrogène, à équivalents égaux, O^2 et H^2, dans les carbures. On peut donc admettre que les aldéhydes résultent tous de l'oxydation d'une certaine molécule de formène; mais leurs propriétés doivent varier, suivant le nombre et la nature des réactions préalables déjà accomplies sur la molécule de formène qui leur donna naissance.

1° Cette molécule F peut n'avoir subi qu'une seule réaction, à savoir, celle qui l'a réunie à un autre carbure A, quelconque d'ailleurs,

$$A + F.$$

Dans ce cas, l'oxydation qui produit un aldéhyde représente une seconde réaction effectuée sur le formène F, qui forme en quelque sorte l'*extrémité de la chaîne moléculaire*. Cette oxydation engendre un corps comparable à l'aldéhyde ordinaire, qui dérive simplement de deux molécules de formène assemblées dans l'hydrure d'éthylène : il pourra de même, par une oxydation ultérieure, produire un acide monobasique, tel que l'acide acétique. Ce sont *là les aldéhydes proprement dits.*

2° Supposons maintenant que la molécule du formène qui s'oxyde ait déjà subi deux réactions, par exemple qu'elle ait été associée à deux autres carbures d'hydrogène, quelconques d'ailleurs :

$$A + F + B,$$

F se trouvant en quelque sorte au milieu de la chaîne moléculaire.

Dans ce cas, l'oxydation qui produit un aldéhyde représente une troisième réaction, effectuée sur le formène, c'est-à-dire une réaction de plus que pour les aldéhydes proprement dits; de là résultent *les aldéhydes secondaires ou acétones.*

Le cas le plus simple est celui de l'acétone ordinaire, qui dérive de trois molécules de formène assemblées. Il existe une multitude d'aldéhydes ainsi engendrés et comparables à l'acétone; ils ne pourront pas davantage donner naissance à un acide de même richesse en carbone comparable à l'acide acétique. Bien que la formation d'un acide unique, d'une autre constitution, ne paraisse pas exclue en principe, jusqu'ici l'expérience a montré que les acétones se séparent en général en deux par oxydation et fournissent à la fois deux acides monobasiques, formés chacun suivant la même loi que l'acide acétique aux dépens de l'hydrure d'éthylène : l'un correspond au carbure $A + F$, l'autre au carbure B, dont l'association a constitué le carbure primitif.

3° Mais un troisième cas peut aussi se présenter, celui où la molécule du formène a déjà subi deux réactions telles, que l'une ait eu pour effet de le combiner

avec un autre carbure, tandis que l'autre lui ait fait perdre de l'hydrogène; H^2, le nouveau carbure, sera alors à proprement parler un dérivé du méthylène $M = C^2H^2$, plutôt que du formène $F = C^2H^4$, le méthylène occupant, comme le formène dans les carbures générateurs des aldéhydes, l'*extrémité de la chaîne moléculaire*, $A + M$, et non le milieu, comme le formène sur lequel on agit pour produire les acétones.

« Cela posé, faisons éprouver à ce méthylène une troisième réaction, telle que la substitution de O^2 à H^2 qui engendre les aldéhydes; le corps résultant aura une propriété nouvelle qui n'appartient ni aux aldéhydes proprements dits, ni aux acétones. Ce sera, d'après son mode de formation, un *composé incomplet*, et cela, indépendamment de sa fonction aldéhydique. A ce titre, il pourra fixer en principe 4 volumes d'un corps quelconque, par exemple H^2O^2, ce qui le changera en un acide formé suivant la même loi que l'acide formique au moyen de l'oxyde de carbone : *telle est la caractéristique des carbonyles*[1]. »

Les principaux carbonyles connus sont :

L'oxyde d'allylène.	$C^6H^4O^2$
Le subérone	$C^{14}H^{12}O^2$
Le camphre et ses isomères	$C^{20}H^{16}O^2$
Le diphénylène-carbonyle	$C^{26}H^8O^2$

L'histoire de ce dernier corps a déjà été faite sous le nom de diphénylacétone (Voy. 1er Fascicule, p. 405).

On a donné et on donne encore le nom de *camphres* à des corps volatils, doués d'une odeur particulière, et que l'on rencontre le plus souvent dans les huiles essentielles; mais la plupart de ces corps sont des alcools et leur étude doit être faite avec ces derniers : tel est le cas du *menthol*, qui constitue la plus grande partie de l'essence de menthe du Japon.

1. *Annales de Chimie et de Physique*, t. VI, p. 468, 2e série.

CHAPITRE II

OXYDE D'ALLYLÈNE.

Formules { Équiv. . . . $C^6H^4O^2 = C^2O^2[C^2H^2.C^2H^2]$
Atom. . . . $C^3H^4O = CO\langle^{CH^2}_{CH^2}$

Syn. : *Diméthylène-carbonyle.*

L'oxyde d'allylène, dont l'histoire est encore incomplète, a été découvert par M. Berthelot[1].

L'acide chromique, réagissant sur l'allylène en présence de l'eau, engendre l'acide propionique :

$$C^6H^4 + O^2 + H^2O^2 = C^6H^6O^4.$$

Toutefois, l'oxydation se fait en deux temps, qui correspondent aux additions successives d'oxygène et d'eau.

Dans la première phase, il y a simplement fixation d'oxygène :

$$C^6H^4 + O^2 = C^6H^4O^2.$$

Dans la seconde, la molécule oxygénée fixe les éléments de l'eau :

$$C^6H^4O^2 + H^2O^2 = C^6H^6O^4.$$

Ces réactions sont analogues à celles que l'on observe avec d'autres carbures d'hydrogène : l'éthylène fournit d'abord de l'aldéhyde ordinaire; le propylène, à la fois de l'acétone et de l'aldéhyde propylique, etc.

Pour observer la première phase du phénomène, c'est-à-dire l'addition d'une molécule d'oxygène, M. Berthelot conseille d'opérer de la manière suivante :

On verse peu à peu dans des flacons remplis d'allylène de l'acide chromique dissous dans son poids d'eau et employé en proportion double de la quantité théorique; on agite de temps en temps, en prenant la précaution de refroidir les flacons par des affusions d'eau froide.

Après quelques heures de repos, le liquide est étendu d'eau et distillé, de manière à recueillir seulement la dixième partie du produit. On redistille ce premier

1. *Annales de Chimie et de Physique*, t. XXII, p. 218, 4e série.

dixième pour séparer ce qui passe au-dessous de 100° ; puis, on répète cette opération, en mettant à part les premiers produits, que l'on additionne de carbonate de potassium cristallisé : il se sépare deux couches, la supérieure représentant l'oxyde d'allylène brut. On décante ce corps, on le dessèche sur de la potasse caustique, on le redistille et on recueille ce qui passe vers 62 à 63°.

L'oxyde d'allylène prend encore naissance dans la réaction de l'*hydrate d'allylène* ou *alcool isoallylique* par l'acide chromique (Berthelot).

C'est un liquide neutre, mobile, dont l'odeur rappelle à la fois celle du camphre et de l'acétone. Il bout à 62-63°.

Il est très stable, car on peut le chauffer jusqu'à 150° avec une dissolution titrée de baryte, sans qu'il éprouve d'altération; il n'est pas attaqué par l'hydrate de potasse, en solution sirupeuse, même à la température de 300°.

A la manière des aldéhydes proprement dits, et même des acétones, il réduit l'acétate d'argent, additionné d'un peu d'ammoniaque.

Par sa formule, il représente un homologue de l'oxyde de carbone :

Oxyde de carbone.	C^2O^2	
— d'acétylène (inconnu).	$C^2O^2C^2H^2$	$= C^4H^2O^2$
— d'allylène.	$C^2O^2(C^2H^2)^2$	$= C^6H^4O^2$.

D'ailleurs, de même que l'oxyde de carbone diffère de l'acide formique par les éléments de l'eau, de même l'oxyde d'allylène ne diffère de l'acide propionique que par une molécule d'eau :

Acide formique.	$C^2O^2 + H^2O^2 = C^2H^2O^4$
— propionique	$C^6H^4O^2 + H^2O^2 = C^6H^6O^4$.

Il convient cependant de remarquer que si cette assimilation semble se produire dans les conditions mêmes où l'oxyde d'allylène est engendré, elle ne réussit pas sur l'oxyde une fois isolé, du moins dans les conditions où M. Berthelot s'est placé.

Quoi qu'il en soit, les corps suivants à six équivalents de carbone présentent entre eux des relations analogues à celles que l'on observe entre le camphre et ses dérivés :

Allylène.	C^6H^4	Camphène.	$C^{20}H^{16}$
Oxyde d'allylène.	$C^6H^4O^2$	Camphre	$C^{20}H^{16}O^2$
Acide propionique. . . .	$C^6H^6O^4$	Acide campholique. . .	$C^{20}H^{18}O^4$
— malonique	$C^6H^4O^8$	— camphorique. . .	$C^{20}H^{16}O^8$

SUBÉRONE

Formules { Équiv. . . . $C^{14}H^{12}O^{2} = C^{2}O^{2}(C^{2}H^{2})^{6}$
Atom. . . . $C^{7}H^{12}O = CO\begin{cases} CH^{2}.CH^{2}.CH^{2} \\ CH^{2}.CH^{2}.CH^{2} \end{cases}$

Syn. : *Hexaméthylène-carbonyle.*

Le subérone a été signalé pour la première fois en 1836 par Boussingault dans les produits de la distillation de l'acide subérique avec la chaux. Il a été examiné depuis par Tilley, et, plus récemment encore, par Dale et Schorlemmer.

Lorsqu'on distille l'acide subérique avec un excès de chaux, il passe une huile brune, épaisse, douée d'une odeur agréable, formée de subérone et de carbures d'hydrogène; à la distillation fractionnée, ces derniers passent en premier lieu, tandis qu'il reste dans la cornue une masse poisseuse, que l'on purifie par rectification.

Boussingault et Tilley avaient considéré le subérone comme un *hydrure de subéryle*, ayant pour formule $C^{16}H^{14}O^{2}$. Gerhardt le premier a fait la remarque que cette formule ne peut être exacte, et il a proposé la formule $C^{14}H^{12}O^{2}$, le subérone dérivant dès lors régulièrement de l'acide subérique par perte d'eau et d'acide carbonique :

$$C^{16}H^{14}O^{8} = C^{2}O^{4} + H^{2}O^{2} + C^{14}H^{12}O^{2}.$$

Le subérone est un liquide incolore, doué d'une odeur aromatique; il bout à 176° (Boussingault), à 179-181° (Dale et Schorlemmer); il ne se solidifie pas à — 12°. La densité de vapeur a été trouvée égale à 4,39.

Oxydé par l'acide nitrique, il ne donne pas d'acide subérique, comme l'avait cru Boussingault, mais bien de l'*acide pimélique*, $C^{14}H^{12}O^{8}$, fusible à 103° et cristallisable en prismes orthorhombiques. Il se comporte donc à la manière du camphre, qui donne de l'acide camphorique dans les mêmes conditions :

$$C^{14}H^{12}O^{2} + 3O^{2} = C^{14}H^{12}O^{8}$$

$$C^{20}H^{16}O^{2} + 3O^{2} = C^{20}H^{16}O^{8}.$$

Cet acide pimélique est isomérique avec celui qui a été préparé par Kachler en partant de l'acide camphorique.

Le chlore attaque vivement le subérone; si on laisse la température s'élever, la masse se colore de plus en plus. Le dérivé chloré qui en résulte, traité par une solution alcoolique de potasse, laisse précipiter par l'eau un corps huileux dont la nature n'est pas connue.

Comme on le voit, l'histoire du subérone est encore incomplète.

CHAPITRE III

CAMPHRE.

Formules { Équiv. . . . $C^{20}H^{16}O^{2} = C^{10}H^{8}.C^{8}H^{8}.C^{2}O^{2}[-]$
Atom. . . . $C^{10}H^{16}O = C^{8}H^{14}\left\langle\begin{matrix}COH \\ \| \\ CH\end{matrix}\right.$

Syn. : *Camphre du Japon, — Camphre des Laurinées, — Camphre droit.*

Historique.

La matière camphrée la plus anciennement connue est le camphre de Bornéo, fourni par le *Driobalanops camphora* (Diptérocarpées), grand arbre qui croît surtout à Sumatra.

Le camphre du Japon, produit par le *Laurus camphora* (Laurinées), était employé en Europe, comme médicament, dès le quinzième siècle. Il fut pendant longtemps importé du Japon par les Hollandais, qui le raffinaient à l'aide d'un procédé longtemps tenu secret. Actuellement, il nous vient surtout des îles de Formose et du Japon.

On le rencontre, associé à des terpènes ou à des camphres isomériques, dans plusieurs végétaux aromatiques : le romarin, la lavande, la sauge, la matricaire, etc.

Son étude chimique, commencée par Th. de Saussure, a été continuée par Liebig, Dumas et Pelouze; ce dernier, notamment, l'a obtenu en soumettant le camphre de Bornéo à une oxydation ménagée :

$$C^{20}H^{18}O^{2} + O^{2} = H^{2}O^{2} + C^{20}H^{16}O^{2}.$$

Mais c'est Dumas qui a donné la formule $C^{20}H^{16}O^{2}$ en se basant sur les analogies et sur la détermination de la densité de vapeurs. A la suite de son travail, il signale les rapports qui existent entre le camphre et les carbures $C^{20}H^{16}$, ainsi que le cymène qui se forme par déshydratation sous l'influence de l'anhydride sulfurique :

$$C^{20}H^{16}O^{2} - H^{2}O^{2} = C^{20}H^{14}.$$

Déjà au dix-huitième siècle, vers 1765, l'action des oxydants avait été signalée par Lemery, qui a entrevu l'acide camphorique. Vingt ans après, Kosegarten reprit l'étude de cet acide qui a été ensuite examiné par Bouillon-Lagrange, Brandes et Bucholz. Par l'action prolongée de l'acide nitrique, Schwanert a obtenu un acide camphorésinique, considéré par Kachler comme un mélange d'acide camphorique et d'acide camphoronique.

En 1841, Delalande découvrit l'acide campholique en faisant passer des vapeurs de camphre sur de la chaux potassée, chauffée entre 300 et 400° :

$$C^{20}H^{16}O^2 + KHO^2 = C^{20}H^{17}KO^4.$$

Loir, Walter, Pfaundler ont fait connaître, de leur côté, plusieurs dérivés du camphre.

Par l'action de l'acide hypochloreux sur le camphre, Wœhler a fait connaître un dérivé monochloré qui l'a conduit à la découverte de l'oxycamphre. En étudiant l'action du brome sur le camphre, Swartz a signalé le camphre monobromé, qui a ensuite été étudié par Perkin et d'autres chimistes.

Dans les résidus de la préparation camphorique, Schlebusch a trouvé un camphre nitré. Le même chimiste a signalé pour la première fois un dérivé sulfuré, qui a été étudié depuis par Kachler, etc.

Malgré toutes ces recherches, la fonction chimique du camphre est restée longtemps obscure et controversée.

Dès l'année 1858, à la suite de ses recherches sur les principes sucrés et l'éthérification, M. Berthelot avança que le camphre de Bornéo était un alcool dont le camphre du Japon était vraisemblablement l'aldéhyde; il réussit en effet à fixer l'hydrogène sur celui-ci pour reproduire celui-là, réaction inverse de celle qui avait été réalisée par Pelouze :

$$C^{20}H^{16}O^2 + H^2 = C^{20}H^{18}O^2.$$

Il reconnut, en outre, qu'un camphre artificiel peut être obtenu en oxydant le térécamphène, dérivé de l'essence de térébenthine française, soit au moyen de la mousse de platine, soit à l'aide de l'acide chromique :

$$C^{20}H^{16} + O^2 = C^{20}H^{16}O^2.$$

Enfin, en oxydant le camphre, de Montgolfier a préparé directement l'acide camphique, acide qui est au camphre ce que l'acide acétique est à l'aldéhyde éthylique :

$$C^{20}H^{16}O^2 + O^2 = C^{20}H^{16}O^4.$$

Par une réaction inverse, en chauffant le camphite de calcium avec le formiate calcique, selon la méthode de Piria, on régénère le camphre, qui devient dès lors l'aldéhyde de l'acide camphique :

$$C^{20}H^{15}CaO^4 + C^2HCaO^4 = C^2Ca^2O^6 + C^{20}H^{16}O^2.$$

Par suite, le camphre se rapproche plutôt, par ce caractère du moins, des aldéhydes proprement dits que des acétones ; mais comme il jouit de caractères

spéciaux, il convient de le ranger avec M. Berthelot dans la subdivision des carbonyles.

Les atomistes ne sont pas d'accord sur sa formule rationnelle. Rappelons d'abord que ces formules ne peuvent avoir la prétention d'exprimer l'arrangement intérieur de la molécule, mais simplement de donner une image symbolique des réactions.

A la suite d'une série de mémoires sur le groupe camphre, Kachler a proposé la formule schématique suivante, qui conduit à une fonction acétonique :

```
       CH²
      /   \    C³H⁷
   H²C     C /
    |      |  >CO
   H²C     CH/
      \   /
       CH²
```

Armstrong et Miller ont proposé le schéma suivant :

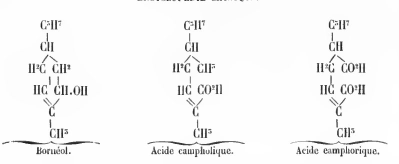
```
          H²
          C
        /   \
     HC       CH-   CH²
     |        |     |
  CH³HC       C(CH³)-CO
        \   /
          C
          H²
```

Prenant en considération la nature indifférente du camphre, sa transformation en l'acide campholique par fixation des éléments de l'eau, la production d'acide campholique par oxydation directe, enfin l'apparition du cymène par déshydratation, Kékulé a donné la formule suivante :

```
      C³H⁷
       |
       CH
      /  \
   H²C    CH²
    |      |
   HC     CO
     \\  /
       C
       |
      CH³
```

qui fait du camphre un acétone, par suite de la présence du groupe carbonyle (CO).

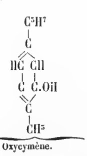
D'après cela, les principaux dérivés du camphre, le bornéol, l'acide campholique, l'acide camphorique, seraient représentés par les formules rationnelles ci-dessous :



Bornéol. Acide campholique. Acide camphorique.

Enfin, toujours suivant Kékulé, la transformation du camphre en thiocymène et en cymène par le sulfure de phosphore démontre qu'il existe une étroite relation entre le camphre et le carbure d'hydrogène.

Afin de mieux mettre en évidence cette corrélation, Kékulé et Fleischer ont cherché à préparer et ont préparé un oxycymène, correspondant au thiocymène de Fleisch, transformation qui s'effectue en enlevant au camphre, à l'aide de l'iode, deux équivalents d'hydrogène :



Oxycymène.

L'oxycymène, ainsi dérivé du camphre, est d'ailleurs identique avec le cymophénol, que Pott et Muller ont préparé à l'aide de l'acide cyménosulfureux.

Enfin, plus récemment, Flawitzky a considéré le camphre comme un aldéhyde et lui a attribué la formule ci-contre:

$$(CH^3)^2CH.\overset{CH^3}{CH}.CH = CH.CH : CH.COH.$$

Dans ces dernières années, l'histoire du camphre a été complétée par plusieurs chimistes: Baubigny, Cazeneuve, Fittig, Kachler, Spitzer, Swarts, etc.

Préparation.

La presque totalité du camphre expédié en Europe nous vient des îles de Formose et du Japon.

A Formose, on réduit le bois du camphrier en petits copeaux que l'on expose à l'action de la vapeur d'eau.

A cet effet, on fixe une auge en bois sur un fourneau, au-dessus d'une couche d'argile; on la remplit d'eau et on la recouvre d'une planche percée de petits trous; au-dessus de cette planche, on dispose les copeaux, que l'on surmonte de pots en terre. En portant l'eau à l'ébullition, la vapeur traverse les copeaux et entraîne le camphre, qui vient se condenser dans les pots, constituant ainsi une petite exploitation.

On tasse ensuite le camphre dans des barils ou dans des caisses en bois doublées de plomb pour l'exportation. Il s'écoule des récipients une huile essentielle jaunâtre, employée en Chine comme médicament (Roretz). Elle est constituée par un terpène bouillant vers 180° et tenant du camphre en dissolution (Lallemand).

Suivant Kaempfer, dans les provinces japonaises de Latzma et dans les îles de Gotho, on fait bouillir les copeaux dans une marmite en fer, recouverte d'un chapiteau de terre; celui-ci contient de la paille, sur laquelle le camphre se dépose.

A l'état brut, le camphre est ordinairement formé de petits cristaux grumeleux, qui forment par adhérence des masses irrégulières, friables, ordinairement grisâtres. L'alcool en sépare 2 à 10 pour 100 d'impuretés, formées de matières salines, de terre, de soufre, de fragments de végétaux.

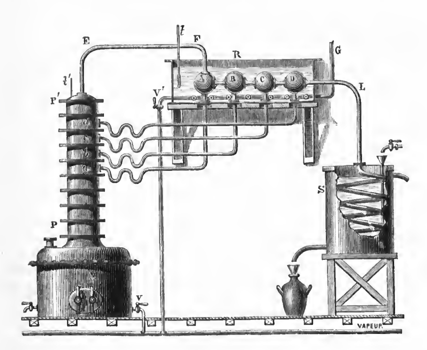


Fig. 3.

Pour le purifier, on l'additionne d'une petite quantité de chaux, 3 à 5 pour 100

de son poids, parfois de limaille de fer; puis on le soumet à la sublimation dans des matras aplatis.

On le chauffe d'abord rapidement vers 120° dans des matras entourés de sable jusqu'au col. Lorsque l'humidité est dissipée, on découvre la partie supérieure des matras, on ferme le col avec des cônes en papier et on porte la température à 204-210° : le camphre distille et se condense sous le dôme en forme de pains ou calottes concaves, ayant ordinairement 25 centimètres de diamètre et 8 à 9 centimètres d'épaisseur. Chaque pain présente vers le centre un trou qui correspond à l'ouverture des matras.

Le raffinage du camphre exige beaucoup de soins, en raison de la combustibilité du produit. La température doit être réglée de telle sorte, que les vapeurs se condensent, non en cristaux, mais en masses compactes.

Dans l'Inde, où la consommation du camphre est considérable, la sublimation se fait dans des alambics en cuivre, dont on refroidit l'extrémité supérieure (Mattheson).

Propriétés physiques.

Le camphre se présente ordinairement sous forme de masses cristallines, plus ou moins confuses, translucides, douées d'une odeur caractéristique et d'une saveur brûlante, mais désagréable.

Pour l'obtenir en cristaux déterminables, il faut l'abandonner dans un vase clos à la température ordinaire : il se sublime lentement et fournit à la longue des prismes hexagonaux, réguliers, pouvant atteindre jusqu'à 7 à 8 millim. de diamètre, surmontés d'une pyramide hexagonale, tronquée par une large base (Descloizeaux).

A zéro, sa densité est sensiblement égale à celle de l'eau, mais elle diminue plus rapidement que cette dernière, à mesure que la température s'élève ; la densité de vapeur a été trouvée égale à 5.317 (Dumas).

Il fond à 175° et bout à 204° (Gay-Lussac). Il se sublime aisément, même à la température ordinaire.

Il est très peu soluble dans l'eau, à laquelle il communique cependant son odeur. D'après Cadet, une pinte d'eau distillée en dissout 16 grains, soit 0.95 par litre. Ce soluté précipite par la potasse caustique (Cadet), et aussi par la soude caustique dissoute dans le double de son poids d'eau (Vogel); il en est de même avec certains sels, comme le sulfate de soude, le nitrate de soude, le chlorure de calcium, etc. ; tandis que les carbonates alcalins sont sans action, il se dissout aisément dans l'alcool, l'éther, le chloroforme, le sulfure de carbone, l'acide acétique, les huiles grasses et volatiles.

De petits fragments mis à la surface de l'eau prennent un mouvement giratoire, que l'on a attribué aux vapeurs qu'ils émettent constamment; le mouvement cesse à l'instant en présence d'une trace d'huile ou d'un autre corps gras (Lightfoot). On met en évidence le grand pouvoir dispersif de ces vapeurs en versant un peu d'eau sur une soucoupe dont on a frotté quelques parties de la surface avec du camphre : le liquide est repoussé de tous les points ainsi touchés.

A l'état cristallisé, le camphre est dépourvu de pouvoir rotatoire, mais il acquier cette propriété lorsqu'il est liquéfié par la chaleur (Descloizeaux).

En solution alcoolique, il dévie énergiquement à droite le plan de polarisation de la lumière polarisée :

$$[\alpha]^{D} = +40^{\circ}17,$$

valeur qui répond à une solution de camphre à 7 pour 100.

Dans une série d'expériences faites sur des produits acétiques et alcooliques, Biot a établi les trois points suivants :

1° Le pouvoir rotatoire du camphre décroît lorsqu'on augmente la proportion du dissolvant.

2° La variabilité du pouvoir rotatoire diminue à mesure que la dilution augmente.

3° Les valeurs absolues de ces différences s'accroissent avec la concentration du dissolvant.

Enfin, suivant Arndtsen, le pouvoir rotatoire du camphre augmente avec la réfrangibilité des rayons, beaucoup plus vite que celui de la plupart des corps actifs.

Ces faits conduisent à penser que le camphre ne se dissout point dans l'alcool et dans l'acide acétique comme dans un milieu indifférent, mais qu'il s'unit avec le liquide pour former des combinaisons moléculaires. Voici une expérience qui vient à l'appui de cette conclusion.

Lorsqu'on chauffe de l'alcool avec du camphre en excès, la portion qui ne se dissout pas se liquéfie et gagne la surface du liquide ou se précipite au fond du vase, suivant le degré alcoolique. Avec l'alcool d'une densité de 0,8844 par exemple, le camphre fond à 83°,7 en un liquide plus dense que le soluté alcoolique; avec l'alcool d'une densité de 0,9055, il fond à 71° et se précipite encore; mais si la densité atteint 0,9598, il fond à 66° et se rassemble à la surface. Après avoir cristallisé par le refroidissement, le camphre reprend ses propriétés ordinaires; essoré, il ne retient que des traces d'alcool, et son point de fusion reprend sa valeur normale (Ballo). On peut expliquer ces faits en admettant qu'il se forme ici des combinaisons moléculaires cristallisables, analogues à celles que l'on observe avec les hydracides, l'acide sulfureux, l'aldéhyde, etc.

Propriétés chimiques.

Le camphre est combustible et brûle avec une flamme fuligineuse. Placé en quantité suffisante sur un support, au-dessous d'une spirale de platine chauffée au rouge, le fil devient aussitôt incandescent et conserve cet état tant qu'il reste du camphre à vaporiser (Davy).

Le camphre fixe l'hydrogène à l'état naissant et se change en alcool campholique, propriété fondamentale et caractéristique.

C'est ainsi qu'en le chauffant à 180° avec une solution alcoolique de potasse caustique, il y a formation de camphol et d'acide camphique :

$$2C^{20}H^{16}O^{2} + KHO^{2} = C^{20}H^{18}O^{2} + C^{20}H^{15}KO^{4}.$$

Même réaction avec le sodium : il se forme du camphre sodé et l'hydrogène mis en liberté se fixe sur une autre portion de camphre pour le transformer en camphol :

$$2C^{20}H^{16}O^2 + Na^2 = 2C^{20}H^{15}NaO^2 + H^2$$

$$C^{20}H^{16}O^2 + H^2 = C^{20}H^{18}O^2.$$

Pour opérer facilement cette transformation, Loring, Jackson et Menki dissolvent le camphre dans 10 fois son poids d'alcool ordinaire, et ajoutent peu à peu du sodium en fragments, soit un tiers en plus que la théorie ne l'indique. Ils distillent ensuite l'alcool, ajoutant de l'eau au résidu pour précipiter le bornéol, qu'ils purifient par cristallisation dans l'alcool. Le rendement serait presque théorique.

Telle n'est pas l'opinion de Kachler et Spitzer, qui n'ont réussi à transformer en bornéol qu'une petite portion du camphre traité.

Cependant, Immendorff a obtenu un rendement presque théorique en modifiant ainsi qu'il suit le mode opératoire des chimistes américains : il conseille de dissoudre 1 p. de camphre dans 10 p. d'alcool et d'ajouter 1 p. de sodium, soit une quantité trois fois et demie plus considérable que celle indiquée par la théorie : en distillant l'alcool, lorsque le métal a disparu, en lavant le résidu à l'eau et faisant cristalliser le produit dans l'éther de pétrole, on obtient finalement du bornéol dépouillé de tout mélange de camphre et fusible à 199-200°.

L'acide iodhydrique, à 280°, exerce une action hydrogénante plus énergique, car il y a élimination d'oxygène et formation de carbures d'hydrogène (Berthelot) :

L'hydrure de camphène	$C^{20}H^{18}$.
— de terpilène.	$C^{20}H^{20}$.
— de décylène	$C^{20}H^{22}$.

Le camphre ne s'oxyde que difficilement.

A chaud et par une action prolongée, l'acide nitrique finit par le transformer en acide camphorique droit par simple fixation d'oxygène :

$$C^{20}H^{16}O^2 + 3O^2 = C^{20}H^{16}O^8.$$

A froid, il y a dissolution, avec formation d'un composé huileux, l'*azotate de camphre*, que l'eau décompose en mettant le camphre en liberté.

D'après de Montgolfier, le camphre sodé se transforme au contact de l'air en acide camphique :

$$C^{20}H^{15}NaO^2 + O^2 = C^{20}H^{15}NaO^4.$$

En effet, la solution de camphre sodé dans un carbure absorbe lentement l'oxygène à froid, plus rapidement à chaud ; en faisant passer un courant d'air dans une solution toluique, maintenue au bain-marie, on obtient un mélange d'acide camphique, de matière résineuse et d'acide camphorique, derniers corps qui ne se forment qu'en petite quantité si l'air n'a pas été en excès et si la température n'a pas été trop élevée.

Cette formation d'acide camphique est importante, car elle établit nettement la fonction aldéhydique du camphre et démontre, une fois de plus, la justesse des idées émises par M. Berthelot touchant la nature du camphre.

Traité par le permanganate de potassium, l'acide camphique se transforme en acides oxycamphique et camphorique. On a donc la série suivante :

Camphre	$C^{20}H^{16}O^2$
Acide camphique	$C^{20}H^{16}O^2 + O^2 = C^{20}H^{16}O^4$.
— oxycamphique.	$C^{20}H^{16}O^2 + O^4 = C^{20}H^{16}O^6$.
— camphorique'.	$C^{20}H^{16}O^2 + O^6 = C^{20}H^{16}O^8$.

Lorsque l'oxydation est moins ménagée, on obtient des produits différents : avec le permanganate de potassium, de l'acide camphorique (Grosser) ; avec l'acide chromique, les acides carbonique, acétique, camphoronique, hydrooxycamphoronique, ainsi que d'autres produits acides et sirupeux (Kachler) ; avec l'acide nitrique, à la suite d'une ébullition prolongée, de l'acide camphorique, et dans les eaux mères : les acides camphoronique $C^{18}H^{12}O^{10}$, hydrooxycamphoronique $C^{18}H^{14}O^{12}$, dinitroheptylique $C^{12}H^{10}(AzO^4)^2O^4$, ainsi que quelques autres corps peu connus (Kachler).

L'action des halogènes sera exposée plus loin.

Le perchlorure de phosphore attaque le camphre dès la température ordinaire et on obtient deux produits :

1° Un dérivé dans lequel l'oxygène est remplacé par le chlore, conformément à la propriété générale des aldéhydes :

$$C^{20}H^{16}O^2 + PhCl^5 = PhCl^3O^2 + C^{20}H^{16}Cl^2.$$

2° Un dérivé monochloré, qui tire son origine du précédent par perte d'acide chlorhydrique :

$$C^{20}H^{16}Cl^2 - HCl = C^{20}H^{15}Cl.$$

Avec le persulfure de phosphore, on obtient du cymène, $C^{20}H^{14}$, et du thiocarvacrol $C^{20}H^{14}S^2$. En opérant avec du soufre et du phosphore amorphe, Spica a obtenu un mélange de paracymène et de métacymène, mélange dans lequel domine le premier de ces carbures.

Tandis que l'anhydride produit presque exclusivement du cymène, le pentasulfure de phosphore donne, en outre, une notable quantité de m-isopropylaméthylbenzine, un peu de tétraméthylbenzine et quelques centièmes du carbure $C^{20}H^{20}$ (Armstrong et Miller).

En traitant le camphre par l'anhydride phosphorique ou par le chlorure de zinc, Dumas, Delalande et Gerhardt ont vu se former un carbure d'hydrogène, $C^{20}H^{14}$, qui a été identifié avec le cymène de la camomille romaine. D'après les expériences plus récentes de Fittig, Jilke et Köbrich, indépendamment du cymène, le chlorure de zinc donne simultanément naissance à quatre carbures d'hydrogène au moins : le toluène, le xylène, le pseudocumène et le laurène. Peut-être se rencontre-t-il un peu de benzine et d'acétone dans les produits qui distillent au-dessous de 100° (Fittig). Dans le produit qui passe au-dessus de 200°, Rommier a constaté la présence du phénol crésylique, $C^{14}H^8O^2$.

Suivant de Montgolfier, le chlorure de zinc agit de trois manières différentes :

1° Par déshydratation, ce qui donne le cymène et les produits qui en dérivent régulièrement, dicymène et tétraméthyl-benzine ;

2° En fournissant, par une réaction parallèle à la précédente, les homologues inférieurs du cymène, et probablement aussi des carbures éthyléniques;

5° En fournissant des phénols et des carbures forméniques.

L'action du chlorure de zinc a été examinée de nouveau tout récemment par Armstrong et Miller. Afin de régulariser la réaction, ces auteurs chauffent doucement le camphre avec deux fois son poids de chlorure, jusqu'à ce que le mélange soit homogène, puis distillent à une température aussi basse que possible.

Le produit recueilli, après un traitement à la soude et une nouvelle distillation dans un courant de vapeur d'eau, est traité par de l'acide sulfurique étendu du quart de son volume d'eau pour dissoudre le camphre non attaqué. Après une nouvelle distillation dans un courant de vapeur, le produit est presque exclusivement formé de carbures d'hydrogène, ne contenant plus qu'une petite quantité de camphorone, $C^{18}H^{14}O^{2}$, qu'on peut dissoudre par l'acide sulfurique étendu de un quart d'eau. La soude avec laquelle on a traité le produit brut renferme du carvacrol, qui se sépare lorsqu'on la sature par un acide.

Le mélange des carbures, traité à 50-60 par l'acide sulfurique ordinaire, puis par l'acide fumant, laisse de côté une quantité notable d'un carbure éthylénique $C^{20}H^{20}$. La portion dissoute est principalement formée de carbures benzéniques à 20 équiv. de carbone. principalement de métacymène, de diméthyléthylbenzine, ainsi qu'une certaine quantité de tétraméthylbenzine, sans trace de cymène ordinaire.

Le métacymène a été caractérisé par le sel de baryum anhydre, très peu soluble, de son dérivé sulfonique; par le sel de sodium, qui cristallise aisément avec une molécule d'eau; enfin, par sa transformation en acide métatoluique, sous l'influence oxydante de l'acide azotique. Ce carbure, qui distille à 176°, se rapproche beaucoup de la m-isopropylméthylbenzine de Kelbe.

Quant à la diméthyléthylbenzine, qui distille à 189°, elle paraît identique avec le laurène de Fittig. Elle donne de l'acide paracrylique par oxydation, et la formule atomique qui lui a été attribuée est la suivante :

$$C^{10}H^{14} = C^{6}H^{3}(CH^{3})(CH^{3})(C^{2}H^{5})$$
$$(CH^{3} : CH^{3} : C^{2}H^{5} = 1 : 3 : 4)$$

Enfin, la tétraméthylbenzine est identique avec l'isodurol de Jannasch (Armstrong et Miller).

On a vu plus haut que le sodium engendre du camphre sodé, réaction qui a été utilisée par Baubigny pour préparer facilement le bornéol.

Le zinc en poudre réagit plus difficilement; cependant. à une température élevée, il se comporte à la manière du chlorure de zinc. Que l'on introduise dans un tube à analyse du camphre additionné du tiers de son poids de zinc pulvérulent et que l'on chauffe le tube sur une grille à analyse, on recueillera dans le récipient de la benzine, du toluène, du paraxylène, du pseudocumène (?), du cymène, sans traces de laurène (Schrötter).

L'action des alcalis sur le camphre varie suivant les conditions de l'expérience : avec la potasse alcoolique, il se forme du camphol et de l'acide camphique; avec la potasse seule, à haute température, de l'acide campholique.

Dans l'action de la potasse alcoolique, on observe en outre la production d'un liquide visqueux, odorant, qui passe au-dessus de 220°, jusqu'au voisinage de 300°. Rectifié sur le sodium, ce produit bout à 238-240° et répond à la formule $C^{30}H^{24}O^{2}$:

ce qui revient à

$$2\ C^{20}H^{16}O^2 + C^{20}H^{18}O^2 = 2C^{30}H^{24}O^2$$
$$2\ C^{20}H^{16}O^2 + C^{20}H^6 = 2C^{30}H^{24}O^2$$

ou plus simplement :

$$C^{20}H^{16}O^2 + C^{10}H^8 = C^{30}H^{24}O^2.$$

Avec la chaux sodée, vers 300°, il y a formation d'acide campholique par addition directe (Delalande) :

$$C^{20}H^{16}O^2 + CaHO^2 = C^{20}H^{17}CaO^4.$$

En opérant au rouge brun, M. Fremy a obtenu un liquide auquel il a donné le nom de *camphrone*, liquide mobile, soluble dans l'alcool et dans l'éther, insoluble dans l'eau, distillant au voisinage de 75°. A une température plus élevée, il se dégage des gaz combustibles contenant de l'oxyde de carbone, et on recueille de la naphtaline dans les ballons condensateurs (Fremy).

Le camphre s'unit assez facilement avec les acides, mais les combinaisons qui prennent naissance sont peu stables et décomposables par l'eau.

Avec l'acide chlorhydrique à 170°, il y a séparation d'eau et production de cymène (Alexeyeff).

Le camphre sodé fixe vers 100° l'acide carbonique pour engendrer l'*acide camphocarbonique* (Baubigny) :

$$C^{20}H^{16}O^2 + C^2O^4 = C^{22}H^{16}O^6,$$

acide cristallisable, fusible à 119°, que la chaleur détruit avec mise en liberté des générateurs.

L'acide sulfurique concentré dissout le camphre en prenant une coloration noirâtre; précipitée par l'eau, la liqueur laisse déposer un produit huileux, ayant pour formule $C^{16}H^{12}O^2$, d'après Chautard, et $C^{18}H^{14}O^2$ d'après Schwanert. Ce liquide, qui a reçu le nom de *camphrène*, n'est autre chose qu'un isomère du phorone, tenant du camphre en dissolution. Sa formation s'accompagne toujours d'un dégagement d'acide sulfureux. Le produit brut, privé de camphre par un chauffage prolongé, à une température voisine de son point d'ébullition, puis distillé, fournit finalement un liquide incolore qui passe entre 230 et 235°, tandis que le phorone bout à 205° seulement.

Ainsi purifié, le camphrène possède une odeur agréable, aromatique, et une saveur brûlante; sa densité à 20° est égale à 0,9614; il est insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool et dans l'éther. Il est sans action sur la lumière polarisée (Schwanert).

Suivant Haller, le camphre se dissout dans l'acide cyanhydrique pour former un liquide très mobile que l'eau ne décompose pas, mais qui se dissocie à l'air en ses éléments. Avec l'acide cyanhydrique aqueux, le même phénomène se produit et la combinaison moléculaire, qui se rassemble à la surface du liquide, présente une composition variable suivant les proportions des corps réagissants, la température et la pression.

Les transformations du camphre dans l'organisme ont été d'abord signalées par Wiedemann, qui a examiné l'urine des chiens auxquels on avait administré du camphre avec leurs aliments.

Meyer et Schmiedeberg ont repris l'étude des acides organiques qui se forment dans ces conditions.

Pour les extraire de l'urine, on précipite ce liquide par le carbonate d'ammoniaque et on chauffe le soluté avec de la baryte pour chasser l'ammoniaque; on enlève l'excès du réactif par un courant d'acide carbonique, on concentre et on précipite par l'alcool les sels barytiques; chauffés avec de l'eau de baryte, ces derniers se transforment en sels basiques peu solubles que l'on recueille et que l'on décompose, après lavage, avec la quantité d'acide sulfurique strictement nécessaire pour opérer la séparation. On obtient ainsi, après évaporation, un liquide sirupeux, brunâtre, contenant les trois corps suivants :

1° Un acide monobasique, bien cristallisé, l'*acide α-camphoglycuronique*, $C^{32}H^{24}O^{8}.H^{2}O^{2}$, soluble dans l'alcool et dans 16 à 20 pour 100 d'eau froide, insoluble dans l'éther, perdant son eau de cristallisation dans le vide à 90-100°; l'acide anhydre est lévogyre, commence à se ramollir vers 100° et fond à 128-130°;

2° Un acide amorphe, isomérique avec le précédent, l'acide *β-camphoglycuronique*;

3° Un acide amorphe, azoté, probablement l'acide *uramido-camphoglycuronique*.

En résumé, le camphre s'oxyde dans l'organisme, s'assimile les éléments de l'acide glycuronique, $C^{12}H^{10}O^{14}$, qui est probablement un produit d'oxydation du glucose; puis, l'acide camphoglycuronique ainsi formé est expulsé par les reins, soit à l'état libre, soit combiné à l'urée.

DÉRIVÉS DU CAMPHRE.

IODHYDRATE DE CAMPHRE.

Formules { Équiv. . . . . $C^{20}H^{16}O^{2}.HI$
{ Atom. . . . . $C^{10}H^{16}O.HI$

En étudiant l'action de l'iode sur le camphre, Kékulé et Fleischer ont signalé une combinaison de camphre et d'acide iodhydrique, que l'on peut isoler par distillation sous forme d'une bouillie cristalline, déliquescente.

NITRATE DE CAMPHRE.

Formules { Équiv. . . . . $2C^{20}H^{16}O^{2}.Az^{2}O^{10}$
{ Atom. . . . . $2C^{10}H^{16}O.Az^{2}O^{5}$

Suivant Kachler, lorsque l'on oxyde le camphre par l'acide nitrique, d'une densité de 1,37, il se forme non seulement de l'acide camphorique et d'autres acides plus oxygénés, mais encore une combinaison liquide de camphre et d'acide azotique. Lorsque l'on munit la cornue d'un récipient, on trouve au-dessus

du produit distillé un liquide dont le poids est environ le quart du camphre sur lequel on opère.

Ce liquide, qu'on ne peut laver ou distiller sans décomposition, est privé des vapeurs acides qu'il renferme par son courant d'acide carbonique sec; il perd alors sa couleur jaune verdâtre et devient parfaitement incolore. Son odeur est camphrée, sa saveur acide, sa consistance huileuse.

Lorsqu'on le chauffe, il ne distille que partiellement, la plus grande partie se décomposant en camphre et en vapeurs nitreuses; l'eau le dédouble en précipitant une bouillie cristalline de camphre; l'alcool et l'éther le dissolvent sans altération. Les métaux, les oxydes métalliques, l'ammoniaque, l'aniline, le phénol, le décomposent en mettant du camphre en liberté et en enlevant l'acide nitrique. On peut l'agiter à froid avec une lessive alcaline ou une solution de carbonate de potasse sans qu'il éprouve d'altération.

L'azotate de camphre est dissous par l'acide chlorhydrique, qui prend une coloration jaune; en chauffant, il se dégage du chlore.

L'acide azotique fumant le dissout à chaud, pour l'oxyder ensuite.

L'acide sulfurique fumant le dissout également, avec une coloration brune et dégagement de vapeurs nitreuses. L'addition d'eau à ce soluté en sépare un produit huileux, épais, brun, doué d'une odeur aromatique, qui rappelle celle de la menthe.

L'azotate de camphre est évidemment une combinaison analogue à celle qui résulte de l'union de l'acide azotique avec l'essence de cannelle, combinaison qui a été signalée par Dumas et Péligot.

CHLORHYDRATE DE CAMPHRE.

Le gaz chlorhydrique est absorbé par le camphre. Th. de Saussure, qui a signalé ce fait pour la première fois, a considéré le composé qui en résulte comme une combinaison à volumes égaux de gaz et de vapeurs de camphre.

Bineau a démontré que les quantités d'acide qui s'unissent à 100 p. de camphre varient suivant la pression et la température, comme l'indique le tableau suivant :

Température.	Pression.	Gaz chlorhydrique.
24°	0,747	19
20°	0,740	20
18°,5	0,755	20,4
15°,5	0,744	20,5
13°	0,320	15,5
. . .	. . .	. . .
5°	0,232	17
3°	0,738	26

Ainsi, on ne peut admettre que la combinaison résulte de l'union de volumes égaux des deux composants : le rapport de 23,6 d'acide à 100 de camphre, qui répond à cette supposition, pourrait cependant se réaliser, mais seulement dans des

conditions particulières de température et de pression. D'ailleurs, l'absorption n'a plus lieu, d'après Bineau, au-dessous des pressions suivantes :

0,220	à la température de	12°
0,340	—	15°
0,390	—	20°
0,420	—	24°

SULFITE DE CAMPHRE.

Les mêmes faits s'observent avec l'acide sulfureux.

Le camphre absorbe rapidement ce gaz pour former un liquide incolore, plus dense que l'eau, dégageant du gaz sulfureux à la température ordinaire en laissant du camphre inaltéré; la composition de ce liquide varie du reste avec la température et la pression.

L'hypoazotide s'unit au camphre de la même manière; il en résulte un liquide faiblement jaunâtre qui dégage à l'air des vapeurs rutilantes, et que l'eau décompose immédiatement avec dépôt de camphre.

Le bioxyde d'azote est sans action, mais si l'on fait intervenir l'oxygène de l'air, la composition précédente prend naissance (Bineau).

Enfin, si l'acide sulfureux s'ajoute à l'hypoazotide, on voit se former un composé blanc, crisallin, très déliquescent, qui se dépose peu à peu, mais qui se décompose avec la plus grande facilité en dégageant des vapeurs rutilantes. Au contact de l'eau, ce corps abandonne du bioxyde d'azote, laisse déposer du camphre, tandis que le liquide contient de l'acide sulfurique et de l'acide azotique (Bineau).

CAMPHRE FLUOBORÉ.

Formules { Équiv. . . . . . $BoFl^3.C^{20}H^{16}O^2$.
Atom. . . . . . $BoFl^3.C^{10}H^{16}O^2$.

En faisant passer du fluorure de bore sur du camphre pulvérisé et chauffé, Landolph a obtenu une combinaison cristalline qui résulte de l'union de ces deux corps.

Le camphre fluoboré est peu stable. En tubes scellés, vers 200°, il dégage de l'oxyde de carbone, de l'éthylène, du propylène, etc.; il se forme une notable quantité d'acide borique.

Le liquide qui prend naissance dans cette décomposition peut être séparé en deux parties par la distillation : la portion qui bout entre 160 et 200° contient du cymène; celle qui passe vers 300° paraît être constituée par des carbures polymérisés.

Le fluorure de bore se comporte d'une manière analogue avec certains aldéhydes.

C'est ainsi qu'il se combine directement avec l'essence d'amandes amères pour former une substance cristallisée. (Landolph.)

CHLORAL CAMPHRÉ.

Formules { Équiv. . . . . . $C^2HCl^3O^2.H^2O^2 + C^{20}H^{16}O^2$
Atom. . . . . . $CHCl^3O.H^2O + C^{10}H^{16}O$.

Suivant Zeidler, l'hydrate de chloral se combine directement et intégralement avec le camphre.

Combinaison liquide encore à — 20°, ayant pour densité 1.2512, soluble dans l'alcool, l'éther et le chloroforme; l'eau la décompose en reproduisant les générateurs. Pouvoir rotatoire :

$$[\alpha]_D = + 33^\circ 45.$$

En remplaçant l'hydrate par l'alcoolate de chloral, on obtient une combinaison analogue à la précédente, encore liquide à —20°, ayant pour densité 1.1777, et pour pouvoir rotatoire :

$$[\alpha]_D = + 36^\circ 9.$$

D'après ce qui précède, le camphre est sans doute susceptible de s'unir à beaucoup d'aldéhydes.

Récemment, Cazeneuve a signalé une combinaison de ce genre avec l'aldéhyde éthylique. Lorsqu'on agite du camphre avec une dissolution aqueuse de ce corps, une couche liquide se rassemble à la surface; elle est très peu stable, car elle commence à se dissocier à la température ordinaire et laisse du camphre comme résidu. L'eau la décompose, à moins qu'elle ne tienne en dissolution une quantité suffisante d'aldéhyde.

L'acétone ne paraît exercer aucune action sur le camphre.

En résumé, le camphre est susceptible de s'unir à une foule de corps pour engendrer des combinaisons moléculaires peu stables, notamment avec les alcools, les aldéhydes, l'hypoazotide, les acides acétique, sulfureux, chlorhydrique, cyanhydrique, etc.

THIOCAMPHRE.

Formules { Équiv. . . . . . $C^{20}H^{16}S^2$
Atom. . . . . . $C^{10}H^{16}S$

D'après Schlebusch, lorsqu'on chauffe pendant 8 à 10 heures, à la température de 130°, une solution alcoolique de sulfure ammonique et de camphre, on obtient

1. *Jahresberichte der Chimie*, p. 640, 1878.

des cristaux blancs, plumeux, qui distillent à 120°, en se décomposant partiellement.

Le produit distillé, qui ressemble au corps primitif, fournit à l'analyse des chiffres qui répondent sensiblement à la formule $C^{20}H^{16}S^2$, soit 70,1 pour 100 de carbone et 9,8 pour 100 d'hydrogène, alors que la formule précédente exige :

$$C = 71,4 ; H = 9,6.$$

Ce corps distille vers 220° en se décomposant partiellement. Son étude est encore incomplète.

Dérivés chlorés.

CHLORURE DE CAMPHRE.

Formules { Équiv. . . . . . $C^{20}H^{16}Cl^2$
Atom. . . . . . $C^{10}H^{16}Cl^2$ }

Le perchlorure de phosphore réagit énergiquement sur le camphre.

Gerhardt a vu se produire de l'oxychlorure de phosphore et un corps cristallisé dans lequel l'oxygène est remplacé par le chlore :

$$C^{20}H^{16}O^2 + PhCl^5 = PhCl^3O^2 + C^{20}H^{16}Cl^2.$$

Cette matière cristalline reste en dissolution dans l'oxychlorure et peut en être précipitée par l'eau. Elle n'est pas attaquée par la potasse alcoolique.

Distillée à plusieurs reprises, elle perd de l'acide chlorhydrique et donne naissance à une huile chlorée ayant pour formule

$$C^{20}H^{15}Cl.$$

D'après Pfaudler, équivalents égaux de camphre et de perchlorure se transforment, dès la température ordinaire, en une masse pâteuse; vers 60°, elle dégage de l'acide chlorhydrique en abondance et se transforme finalement en une huile jaunâtre, qui n'est autre chose que l'huile chlorée de Gerhardt.

Suivant Spitzer, les produits de la réaction varient avec la proportion du réactif et de la température : à une température assez basse pour éviter tout dégagement d'acide chlorhydrique, le chlore se substitue à l'oxygène et on obtient un chlorure qui fond à 155°; les produits chlorés de Pfaudler ne sont que des mélanges dans lesquels domine le dérivé dichloré, et le composé $C^{20}H^{15}Cl$ ne prend naissance dans aucun cas.

Pour obtenir le chlorure de camphre, il convient de traiter à froid 1 p. de camphre par 1,5 p. de perchlorure de phosphore (Spitzer).

On l'obtient encore en chlorurant l'éther chlorhydrique du bornéol (Kachler).

Il cristallise dans l'alcool en fines aiguilles; dans un mélange d'alcool et d'oxychlorure de phosphore, on l'obtient en cristaux rhombiques qui fondent à 150-155°,5. Il est assez soluble dans l'alcool et dans l'éther.

C'est un corps peu stable qui dégage de l'acide chlorhydrique à l'humidité. Chauffé avec de l'eau, il perd de l'acide chlorhydrique et laisse déposer du camphre.

Distillé à plusieurs reprises, d'après Louguinine et Lippmann, il finit par perdre tout son chlore et se transforme en cymène :

$$C^{20}H^{16}Cl^{2} = 2\,HCl + C^{20}H^{14}$$

Fondu avec le sodium, il perd également son chlore et se change en camphène; en même temps, on observe la formation d'un peu de cymène et un carbure qui paraît avoir pour formule $C^{20}H^{18}$.

Avec les iodures alcooliques, en présence du sodium, les homologues du camphène prennent naissance. C'est ainsi qu'avec l'iodure d'éthyle, on obtient l'*éthylcamphène*, $C^{4}H^{4}(C^{20}H^{16})$; en atomes,

$$C^{12}H^{18} = C^{2}H^{5}.\,C^{10}H^{15}.$$

Oxydé par l'acide nitrique, le chlorure de camphre fournit, outre l'acide camphorique, qui forme le produit principal, un liquide huileux ayant pour formule $C^{48}H^{35}ClO^{6}$.

CAMPHRES MONOCHLORÉS.

Formules { Équiv. . . . . . $C^{20}H^{15}ClO^{2}$
Atom. . . . . . $C^{10}H^{15}ClO$.

On connaît deux corps répondant à cette formule, celui de Wheeler et celui de Cazeneuve. Le premier s'obtient au moyen de l'acide hypochloreux, le second par l'action directe du chlore.

Camphre monochloré de Wheeler.

Ajouté peu à peu à une solution d'acide hypochloreux, le camphre se liquéfie, tombe au fond de la solution et se concrète de nouveau après quelque temps, surtout par l'agitation. Il s'est formé une combinaison qui conserve l'aspect du camphre :

$$C^{20}H^{16}O^{2} + ClHO^{2} = H^{2}O^{2} + C^{20}H^{15}ClO^{2}.$$

Cristallisé dans l'alcool, ce dérivé est incolore, confusément cristallin, à peine soluble dans l'eau, soluble dans l'alcool aqueux, véhicule dans lequel il cristallise mieux que l'alcool absolu. Il fond à 95° et se décompose vers 200°, en dégageant de l'acide chlorhydrique; il rappelle le camphre par son odeur et par sa saveur.

L'acide nitrique l'attaque difficilement, même à l'ébullition. L'acide sulfurique le dissout, mais l'eau le précipite de cette dissolution. En solution alcoolique, le nitrate d'argent précipite du chlorure d'argent, sous l'influence de la chaleur; avec

l'ammoniaque, vers 120°, il y a formation de sel ammoniac et d'un corps soluble dans l'eau.

Chauffé au voisinage de 80° avec de la potasse alcoolique, pendant 7 à 8 heures, il donne deux ou trois produits exempts de chlore, notamment un *oxycamphre*, isomérique avec l'acide camphique.

Camphre monochloré de Cazeneuve.

Lorsqu'on attaque par un courant de chlore sec du camphre dissous dans l'alcool absolu, il se forme successivement du camphre monochloré, puis du camphre dichloré.

A cet effet, on additionne 760 gr. de camphre de 250 gr. d'alcool absolu et on dirige dans le tout le chlore qui provient de la décomposition de 1,200 gr. de sel marin. La température s'élève graduellement jusqu'à 60°, le camphre se dissout complètement, et, par le refroidissement, vers la température ordinaire, le liquide se prend en une masse cristalline.

Cette masse est un mélange de deux isomères que nous désignerons ici par α et β. En le faisant cristalliser dans l'alcool, on opère aisément la séparation, car le corps α, qui est le moins soluble, se dépose facilement à l'état cristallisé, tandis que le corps β reste dans les eaux mères.

Le *camphre monochloré* α, *camphre monochloré normal* de Cazeneuve, cristallise dans l'alcool en magnifiques aiguilles, qui paraissent constituer des prismes orthorhombiques; son odeur est camphrée, sa saveur amère et aromatique. L'eau bouillante en dissout assez pour l'abandonner par le refroidissement en paillettes cristallisées, volatiles, surtout en présence d'un courant de vapeur d'eau. Comme le camphre, il exécute sur l'eau des mouvements giratoires.

Il est soluble dans l'eau, surtout à chaud, très soluble dans l'éther, le chloroforme, la benzine, le sulfure de carbone.

En soluté alcoolique, il présente un pouvoir rotatoire dextrogyre, plus considérable que celui du camphre :

$$[\alpha]j = +90°.$$

Il commence à se ramollir au voisinage de 75°, mais il ne fond complètement qu'à 83-84°. Il bout à 224° et distille presque sans décomposition à une température un peu plus élevée. Toutefois, dans cette opération, il se dégage quelques traces d'acide chlorhydrique et il reste dans la cornue un faible résidu noirâtre.

Soumis à l'action de l'hydrogène naissant, il reproduit son générateur, avec formation d'acide chlorhydrique :

$$C^{20}H^{15}ClO^2 + H^2 = HCl + C^{20}H^{16}O^2.$$

Pour opérer cette transformation, on peut se servir de l'amalgame de sodium ou du zinc cuivrique; dans ce dernier cas, on opère au réfrigérant ascendant, en présence de l'alcool à 60° et avec de la limaille de zinc imprégnée de cuivre très divisé. Le camphre régénéré est ensuite précipité par l'eau.

Contrairement au camphre de Wheeler, il n'est pas décomposé par une solution de nitrate d'argent, même à l'ébullition.

Il se dissout à froid dans l'acide sulfurique sans altération notable, car l'eau le précipite de nouveau de cette dissolution. Il est attaqué par l'acide nitrique fumant, avec production d'un dérivé chloronitré.

Au-dessus de 100°, la potasse alcoolique est sans action sur lui; vers 180°, en tubes scellés, la décomposition s'effectue en quelques heures : il se forme du chlorure de potassium, accompagné d'une matière jaune verdâtre, visqueuse, douée d'une odeur à la fois camphrée et poivrée; en outre, à la distillation à feu nu, la vapeur d'eau entraîne une matière cristalline, qui n'est autre chose que du bornéol fusible à 198°. Il est donc probable qu'il y a eu d'abord régénération de camphre, que la potasse alcoolique transforme ensuite en bornéol et en acide camphique. D'ailleurs, en ménageant l'action de la chaleur, la potasse alcoolique fournit à un moment donné un mélange de camphre, de bornéol et de camphre monochloré non décomposé. Les réactions suivantes rendent compte de la formation de ces divers produits :

$$2C^{20}H^{15}ClO^2 + 3KHO^2 = 2KCl + C^{20}H^{16}O^2 + C^{20}H^{15}KO^4 + H^2O^2$$

$$2C^{20}H^{16}O^2 + KHO^2 = C^{20}H^{18}O^2 + C^{20}H^{15}KO^4.$$

Le *camphre monochloré* β se retire des eaux mères de la préparation précédente. Par évaporation à chaud, on chasse la plus grande partie de l'acide chlorhydrique, ce qui détermine le dépôt d'une masse confusément cristalline. Des lavages à l'alcool à 40°, puis des cristallisations répétées dans l'alcool, fournissent un corps à peu près pur. Toutefois la purification complète n'est obtenue qu'en faisant bouillir la solution alcoolique avec un peu de nitrate d'argent, réactif qui n'enlève pas de chlore à la molécule organique. On ajoute de l'eau et on fait cristalliser le précipité dans l'alcool à 90°, employé en quantité aussi faible que possible. Le rendement est considérable, sensiblement égal à celui de l'isomère α.

Le camphre monochloré β est mou, comme le camphre, et se masse sous le pilon, alors que l'isomère α est dur et pulvérulent.

Il est doué d'une odeur camphrée, d'une saveur amère et aromatique. Il est très soluble dans l'alcool froid; à chaud, il paraît susceptible de s'y dissoudre en toutes proportions; par le refroidissement, il se dépose sous forme de cristaux arborescents, mal définis, avec des ramifications renflées en massues. Il est encore plus soluble que son congénère dans l'éther, le chloroforme, le sulfure de carbone; il se liquéfie dans les vapeurs de ces corps, à la manière des dérivés dichlorés.

Il dévie à droite le plan de polarisation de la lumière polarisée :

$$[\alpha]j = +57°.$$

Il se ramollit vers 95°, fond à 100° et commence à se solidifier vers 98°; il passe à la distillation de 250 à 257°, en se décomposant partiellement et en laissant comme résidu un léger dépôt charbonneux.

Soumis à l'ébullition avec une dissolution alcoolique de potasse, il se transforme en camphre monochloré α : il est donc probable qu'il n'existe entre ces deux corps qu'un cas d'isomérie physique.

Récemment, R. Schiff et Puliti ont obtenu un camphre monochloré en chlorurant l'acide camphocarbonique, $C^{22}H^{16}O^{6}$.

Lorsqu'on fait passer un courant de chlore dans un camphocarbonate alcalin, il se produit un dérivé monochloré que l'on purifie à plusieurs reprises dans l'ammoniaque et que l'on isole à l'aide de l'acide sulfurique étendu. On obtient ainsi des flocons cristallisés qui perdent au bain-marie une molécule d'acide carbonique :

$$C^{22}H^{15}ClO^{6} = C^{2}O^{4} + C^{20}H^{15}ClO^{2}.$$

En purifiant le résidu dans l'alcool bouillant, on obtient facilement des prismes incolores, fusibles à 93-94°, donnant par l'acide nitrique deux dérivés chloronitrés isomériques.

CAMPHRE DICHLORÉ.

Formules { Équiv. . . . . . $C^{20}H^{14}Cl^{2}O^{2}$
Atom. . . . . . $C^{10}H^{14}Cl^{2}O$

Le camphre dichloré se prépare comme le monochloré, c'est-à-dire par chloruration directe; seulement, on prolonge l'action du chlore jusqu'à ce que l'absorption cesse de se produire et on maintient la température à 80-90°. Il se forme en même temps du chloral et il se dégage des torrents d'acide chlorhydrique. On obtient finalement un liquide visqueux que l'on chauffe au bain-marie avec de l'eau pour enlever le chloral et l'acide chlorhydrique. Par le refroidissement, il reste une masse cristalline, un peu molle, qui est surtout constituée par le corps cherché. On dissout cette masse à chaud dans son volume d'alcool concentré et on place le soluté dans un mélange refrigérant de glace et de sel marin : il se dépose un précipité pâteux, que l'on fait cristalliser dans l'alcool. C'est le camphre dichloré α ou normal, un isomère β restant dans les eaux mères.

Le *camphre dichloré α* se présente sous forme de prismes droits, biréfringents, à base rhomboïdale de 100°,4, terminés par un dôme de 122°,55 parallèle à la petite diagonale de la base. Lorsque la cristallisation se fait lentement, les faces du prisme se raccourcissent, les dômes s'allongent et les cristaux prennent un aspect octaédrique.

Il fond à 96° et se solidifie à 95°, mais en restant mou et même pâteux au-dessous de 70°; il se sublime aisément, sans décomposition ; au-dessous de 200°, il commence à se décomposer, avec dégagement d'acide chlorhydrique; il bout à 265°. Sa densité est égale à 4,2. Pouvoir rotatoire:

$$[\alpha]j = +57°,5.$$

Ce pouvoir rotatoire reste le même dans l'alcool et dans le chloroforme, quelles que soient les conditions de l'expérience.

Projeté à la surface de l'eau, dans laquelle il est à peine soluble, il exécute des mouvements giratoires, à la manière du camphre.

Il est peu soluble dans l'alcool froid, très soluble à chaud ; il se dissout dans l'éther et même se liquéfie au contact des vapeurs de ce dissolvant ; il est très soluble dans le chloroforme et le sulfure de carbone, à peine dans l'acide acétique, même à chaud. Agité avec une solution aqueuse d'aldéhyde, il se liquéfie en formant une sorte de combinaison moléculaire plus dense que l'eau.

Lorsqu'on précipite par l'eau l'alcool au sein duquel le camphre dichloré s'est déposé à basse température, il se forme une masse butyreuse, molle, qui constitue l'isomère β. On lave le produit avec de l'eau alcoolisée à 40 pour 100 et on le fait cristalliser dans la plus petite quantité possible d'alcool absolu.

L'isomère β, qui est assez soluble dans l'alcool froid, cristallise mal, sous forme d'arborisations distinctes, au microscope seulement ; il est mou, se masse sous le pilon, se ramollit vers 70° et fond à 77°. Il se liquéfie au contact de l'hydrate de chloral, propriété qui n'appartient pas au dérivé normal. Pouvoir rotatoire :

Dans l'alcool . . . . $[\alpha]j = +51°,4$
— le chloroforme. $[\alpha]j = +60°,1$.

Il n'est pas très stable, car il dégage lentement des vapeurs acides.

Il semble être le résultat de la transformation du camphre dichloré normal, car on l'obtient à peu près seul en prolongeant longtemps l'action du chlore (Cazeneuve).

CAMPHRE TRICHLORÉ

Formules { Équiv. . . $C^{20}H^{13}Cl^{3}O^{2}$.
Atom. . . $C^{10}H^{13}Cl^{3}O$.

Le chlore, en réagissant sur le camphre dissous dans l'alcool absolu, ne donne que des camphres mono et dichlorés.

On obtient un dérivé trichloré en faisant passer un courant de chlore, jusqu'à saturation, dans du camphre monochloré α, chauffé au bain-marie à son point de fusion, c'est-à-dire vers 84°.

On dirige dans 100 grammes de camphre α, par exemple, le chlore de 700 grammes de chlorure de sodium ; il se dégage de l'acide chlorhydrique et le produit de la réaction reste liquide jusqu'au voisinage de la température ordinaire, à la faveur de l'acide tenu en dissolution ; on l'agite à plusieurs reprises avec de l'eau pour enlever complètement ce dernier. Le résidu, qui fond vers 50°, est dissous dans l'alcool et celui-ci est refroidi dans un mélange de glace et de sel marin. Le liquide se sépare en deux couches, la majeure partie du dérivé chloré formant avec l'alcool une combinaison moléculaire, liquide, dense, qui gagne le fond du vase et se solidifie au-dessous de zéro ; on recueille ainsi une masse pâteuse, qu'on décompose par l'eau et qu'on soumet à une pression énergique pour enlever le produit liquide qui l'accompagne, sans doute un terme de chloruration plus avancé. Par redissolution dans l'alcool et précipitation par l'eau, on obtient finalement une masse blanche, formée d'un amas de petits cristaux.

Le camphre trichloré est en petits cristaux incolores, microscopiques, peu odorants, se prenant en masse sous le pilon. Il est insoluble dans l'eau, très soluble dans l'alcool, l'éther, le chloroforme, le sulfure de carbone et les autres dissolvants du camphre. Avec l'alcool faible, il forme une combinaison moléculaire liquide, qui gagne le fond des vases. Il se liquéfie dans les vapeurs d'éther et de chloroforme.

Il fond et se solidifie à $+54^{\circ}$. Son pouvoir rotatoire est dextrogyre:

$$[\alpha]j = +64^{\circ}.$$

Ce résultat a été obtenu avec une solution alcoolique de 4 gr. 57 pour 100.

Il se décompose à l'ébullition en répandant d'abondantes vapeurs d'acide chlorhydrique et en laissant des produits carbonés noirs; la température s'élève graduellement au delà de 300° et une faible partie seulement de camphre trichloré distille sans décomposition.

Par l'ensemble de ses propriétés, ce dérivé trichloré semble appartenir à la série des camphres β, bien qu'il dérive du camphre monochloré α (Cazeneuve).

Suivant Claus [1], lorsqu'on dirige un courant de chlore dans du protochlorure de phosphore tenant du camphre en dissolution, il se forme des dérivés chlorés par l'échange de l'hydrogène contre du chlore; en prolongeant l'expérience et en favorisant la réaction par une élévation convenable de température, on finit par obtenir, par précipitation au moyen de l'eau, un produit incolore, de consistance cireuse, non distillable, dont l'analyse conduit à la formule d'un camphre hexachloré:

$$C^{20}H^{10}Cl^{6}O^{2}.$$

Il existe sans doute des termes intermédiaires entre ce dérivé et le camphre trichloré.

Dérivés bromé, iodé et cyané.

DIBROMURE DE CAMPHRE.

Formules { Équiv. . . . $C^{20}H^{16}O^{2}Br^{2}$.
{ Atom. . . . $C^{10}H^{16}O.Br^{2}$.

Le camphre est susceptible de s'unir moléculairement au brome pour donner naissance à un composé qui a été désigné sous le nom de *bromure de camphre*.

D'après Laurent, c'est un corps cristallisé, peu stable, qui se forme au contact du camphre avec le brome. A l'air, il se liquéfie promptement, dégage du brome et laisse du camphre régénéré. A la distillation, il se comporte de la même manière, à cela près qu'il se dégage un peu d'acide bromhydrique et qu'il se forme une petite quantité d'une huile bromée. L'ammoniaque le change subitement en camphre.

Swarts prépare le bromure de camphre en ajoutant du brome à une dissolution

1. *Journ. für prakt. Chem.*, t. XXV, p. 257; et *Rev. scientif.*, t. IX, p. 181.

chloroformique de camphre. Il le décrit comme une poudre rouge, qui se décompose lentement, surtout à la lumière, en donnant du brome et du camphre monobromé, dernier produit qui prend surtout naissance lorsqu'on distille de manière à recueillir ce qui passe au-dessus de 264° :

$$C^{20}H^{16}O^2.Br^2 = HBr + C^{20}H^{15}BrO^2.$$

CAMPHRE MONOBROMÉ.

Form. { Équiv. $C^{20}H^{15}BrO^2$.
Atom. $C^{10}H^{15}BrO = C^8H^{14} \langle {COBr \atop CH}$

Le camphre monobromé a été signalé pour la première fois par Swarts en 1862[1]. Il a été étudié depuis cette époque par plusieurs chimistes, notamment par Perkin, Maisch, Keller, de Montgolfier, Schröder, R. Schiff, Kachler et Spitzer.

Maisch admet que le brome réagit sur le camphre ainsi qu'il suit :

1° Combinaison directe, à basse température, avec formation d'un dibromure, surtout en présence d'un peu d'alcool.

2° Formation d'un dérivé monobromé, à la température de 132°.

3° Production d'un résidu huileux, bromhydrate de camphre monobromé, qui se dédouble en partie à 260°, en perdant de l'acide bromhydrique.

Pratiquement, on ajoute 12 p. de brome à 13 p. de camphre et on porte le mélange à la température de 130° ; on dissout le produit de la réaction dans 12 p. de ligroïne et on le fait cristalliser de nouveau dans un mélange de ligroïne et d'alcool.

Le produit huileux, qui se trouve dans les eaux mères, chauffé à 200-220°, dégage de l'acide bromhydrique et abandonne ensuite du camphre monobromé à l'alcool bouillant (Goult).

Keller conseille de dissoudre 300 p. de camphre dans 180 p. de chloroforme ; on verse le soluté dans une cornue assez spacieuse, on ajoute alors 320 p. de brome et on abandonne le tout à lui-même pendant 22 heures, afin de permettre la formation d'une masse cristalline de dibromure de camphre.

En chauffant ensuite au bain de sable et au réfrigérant ascendant, la décomposition s'effectue et l'acide bromhydrique se dégage avec effervescence. Lorsque ce dégagement est à peu près terminé, on laisse refroidir et on recueille sur un entonnoir les cristaux jaunes qui se déposent, on les lave à l'alcool et on les fait cristalliser de nouveau dans l'alcool.

300 p. de camphre fournissent environ 340 p. de produit pur.

Clin a obtenu de très beaux cristaux par l'action directe du brome sur le camphre, à une température de 100°, sans pression ni distillation.

1. *Institut*, p. 63, p. 2835.

Le camphre monobromé cristallisé dans l'alcool en prismes clinorhombiques, allongés normalement au plan de symétrie : faces $h^1, p, a' m, e'$; les faces e' sont hémimorphes et manquent à la droite des cristaux ; le plan des axes optiques est perpendiculaire à h^1. Angles mesurés :

$$ph^1 = 95^o,52'7.$$
$$pa^1 = 126^o,57'4.$$
$$a^1h^1 = 139^o,31'.$$
$$mh^1 = 129^o,25'.$$

Les faces m et c^1 sont peu étendues et donnent des images imparfaites. (Friedel.)

Le camphre monobromé fond à 76° et bout à 274° (Perkin) ; chauffé un peu au-dessus de son point de fusion, il se sublime en belles aiguilles déliées, pouvant atteindre plusieurs centimètres de longueur. Il dévie à droite le plan de polarisation de la lumière polarisée ; son pouvoir rotatoire dans l'alcool a pour valeur :

$$[\alpha]_D = + 139^o.$$

Il est peu soluble dans l'alcool ; si l'on ajoute au soluté de l'eau avec précaution, il se sépare de fines aiguilles de plusieurs millimètres de longueur. Il est très soluble dans le chloroforme, l'éther, la benzine, les chlorures de carbone, etc. Son poids spécifique est de 1,45 environ. (Schröder.)

A froid, l'acide sulfurique le dissout sans l'altérer, car l'eau le précipite de cette dissolution. Il en est de même de l'acide nitrique, qui ne l'oxyde même pas à chaud, après quelques minutes d'ébullition ; après refroidissement, il se forme deux couches, la supérieure abandonnant au bout de quelques jours des cristaux de camphre monobromé. Avec l'acide nitrique fumant, la couche huileuse forme du camphre bromonitré.

Il est attaqué par le brome à 120°, avec production de camphre dibromé-α ; en présence d'un excès de brome, à 125-150°, on observe le camphre dibromé-β. (Armstrong, Matthews.)

A la température de 150-160°, le chlorure de zinc détruit la molécule, avec formation d'acide bromhydrique, d'hexahydroparaxylène $C^{16}H^{16}$, bouillant à 137°,6, enfin de carvacrol, $C^{20}H^{14}O^2$. (R. Schiff.)

Dissous dans le toluène, le sodium lui enlève du brome et le transforme en camphre sodé, $C^{20}H^{15}NaO^2$ (R. Schiff). Chauffé à 145-150°, en tubes scellés, avec de l'alcool éthylique sodé, il donne un produit cristallin non bromé, distillant sans décomposition entre 220 et 240°, tandis que le résidu contient du bromure de sodium. (Silva.)

Traité par l'hydrogène naissant, il reproduit son générateur. L'hyrogénation se manifeste lorsque l'on ajoute peu à peu des fragments de sodium à une solution alcoolique, mais elle est plus rapide en remplaçant le métal par un amalgame à 2 pour 100. (De Montgolfier.)

Le perchlorure de phosphore est sans action, même à la température de 100°. (R. Schiff.)

Le perbromure, au contraire, réagit à la température du bain-marie pour engen-

drer l'α-dibromocamphre de Kacher et Spitzer ; la réaction s'arrête à ce point et on n'observe pas la formation de produits de substitution plus avancés. (Swartz.)

Le camphre monobromé est susceptible de former des produits d'addition. On a signalé :

1° Un *bromhydrate*,

$$6C^{20}H^{15}BrO^{2},HBr,$$

liquide huileux qui se solidifie avec le temps (Swartz).

2° Un *dibromure*,

$$C^{20}H^{15}BrO^{2}Br^{2},$$

qui se produit par addition directe, sans élévation notable de température. Le mélange, d'abord liquide, se concrète en cristaux, dégage à chaud de l'acide bromhydrique en se transformant en camphre dibromé. (Perkin.)

Swartz, qui a répété cette expérience, n'a obtenu qu'un produit liquide, très instable.

CAMPHRE DIBROMÉ.

$$\text{Form.} \begin{cases} \text{Équiv. } C^{20}H^{14}Br^{2}O^{2}. \\ \text{Atom. } C^{10}H^{14}Br^{2}O. \end{cases}$$

Sous l'influence du brome, le camphre monobromé peut engendrer deux dérivés dibromés, isomériques, α et β, suivant les conditions de l'expérience.

Chauffe-t-on pendant 6 à 8 heures, à 120°, une molécule de camphre bromé avec deux molécules de brome, il se dégage de l'acide bromhydrique et il se forme un liquide visqueux, qui laisse rapidement déposer des cristaux fusibles à 61° : c'est le dérivé α. En opérant avec le double de brome, il se produit une poudre cristalline, fusible à 114-115°, qui constitue la variété β.

Kachler et Spitzer, qui ont découvert ces faits, se sont d'ailleurs assurés qu'on transforme la modification α en β, lorsqu'on la chauffe en tubes scellés avec du brome pendant 24 heures, à une température de 120-125°.

α-Dibromocamphre.

Pour le préparer en quantité notable, il convient de chauffer au réfrigérant ascendant une solution chloroformique de camphre monobromé avec la quantité théorique de brome, soit un équivalent du premier corps pour deux équivalents de second :

$$C^{20}H^{15}BrO^{2} + Br^{2} = HBr + C^{20}H^{14}Br^{2}O^{2}.$$

Il cristallise dans l'alcool en prismes orthorhombiques qui fondent à 61° et qui se décomposent à une température plus élevée avec dégagement d'acide bromhydrique ; toutefois on peut le distiller dans un courant de vapeur d'eau. Il est insoluble dans l'eau, très soluble dans l'alcool, l'éther, l'acétate d'éthyle, la ligroïne.

Il n'est pas altéré par l'eau, même à la température de 120°. Chauffé en tubes scellés, à 90°, pendant 6 heures, avec de la potasse alcoolique, il reproduit son générateur et des traces de camphre. Même réaction avec l'amalgame de sodium,

en solution alcoolique; la réduction est complète en présence de l'éther et de l'acide chlorhydrique : le camphre est régénéré.

Chauffé pendant 6 heures à 120°, avec du sodium, dans un courant d'acide carbonique, il se transforme en acide camphocarbonique

Le perchlorure de phosphore n'exerce pas d'action sur lui; il en est de même de l'acide nitrique ordinaire. Chauffé en tubes scellés, à la température de 120°, pendant 6 heures environ, il se dégage de l'acide bromhydrique et on observe la formation de l'isomère-β.

Il est attaqué par l'hydrate de chloral, avec formation d'un dérivé liquide. (Swarts.)

Dissous dans quatre fois son poids d'un mélange à parties égales d'acide nitrique fumant et d'acide concentré, il donne un liquide brun qui se détruit vivement à chaud, avec dégagement d'azote, de brome, de bromure de nitrosyle, d'acides carbonique et bromhydrique. La réaction calmée, on distille au bain de sable le résidu : des produits gazeux, analogues aux précédents passent en premier lieu, puis l'acide nitrique entraîne un liquide visqueux qui tombe au fond du récipient ; on recohobe l'acide distillé, tant qu'il passe des stries huileuses.

Traité successivement par l'eau bouillante et par l'alcool, le résidu de la distillation abandonne un corps azoté auquel on a attribué la formule $C^{48}H^{35}BrAz^{4}O^{24}$, puis un mélange d'acides camphoronique et hydroxycamphoronique, que l'on peut séparer à l'aide des sels de baryum.

Quant au produit huileux entraîné dans le récipient, il renferme un peu de bromure de nitrosyle. Traité par l'eau, il se décompose violemment et laisse précipiter une huile plus lourde que l'eau, le *monobromodinitrométhane*, retenant un peu de tétrabromure de carbone. Pour enlever ce dernier corps, on traite le tout par la potasse alcoolique, ce qui fournit un précipité de monobromodinitrométhane potassique, $C^{2}KBr(AzO^{4})^{2}$; le tétrabromure reste en solution et est ensuite séparé par l'eau.

Le dérivé potassique cristallise dans le système triclinique; il détone par la chaleur et donne par les acides un mélange de bromodinitrométhane, $C^{2}HBr(AzO^{4})^{2}$, et de tétrabromure de carbone.

Il résulte de ce qui précède que les seuls produits de l'action de l'acide nitrique sur l'α-dibromocamphre sont les suivants : le corps azoté, $C^{48}H^{35}BrAz^{4}O^{24}$, le monobromodinitrométhane, les acides camphoronique et hydroxycamphoronique.

β.-*Dibromocamphre.*

Pour le préparer, Kachler et Spitzer recommandent de chauffer en tubes scellés pendant 8 à 10 heures, à 110-120°, un mélange de bromocamphre avec une fois et demie la quantité théorique de brome ; on reprend le produit de la réaction par l'alcool, qui précipite le camphre bibromé sous forme d'une poudre peu soluble à froid, que l'on fait recristalliser dans l'alcool bouillant.

Il cristallise en prismes rhombiques, fusibles à 115°. Il est peu soluble dans l'eau bouillante, l'acétate d'éthyle, l'éther de pétrole, plus soluble dans l'éther ordinaire et l'alcool bouillant.

Il n'est pas altéré par l'eau, même à la température de 150° et après 20 heures de chauffe; le perchlorure de phosphore et l'hydrate de chloral sont également sans action, tandis que la potasse alcoolique le transforme en un produit à

odeur de térébenthine. Il donne avec l'acétate d'argent un dérivé acétique cristallisé. (Swarts.)

Traité par le sodium, en présence de l'acide carbonique, il se résinifie; l'amalgame de sodium, en solution alcoolique, le réduit et le transforme en un liquide huileux, bouillant à 258-260°, ayant pour formule $C^{20}H^{16}O^{4}$; mais en solution éthérée et chlorhydrique, il le ramène à l'état de camphre.

Attaqué par quatre fois son poids d'un mélange à parties égales d'acide nitrique fumant et d'acide nitrique concentré, il se dégage des oxydes d'azote, de l'anhydride carbonique, de l'acide bromhydrique, et seulement des traces de nitrosyle. Traité par l'eau, le résidu de la réaction fournit une couche surnageante qui ne renferme que de l'acide bromhydrique et de l'acide oxalique, tandis qu'il se précipite un produit nitré, le *dibromonitrocamphre*.

D'après Swarts, le dibromonitrocamphre-β est attaqué par le perbromure de phosphore et transformé en *camphre tribromé*.

CAMPHRE TRIBROMÉ.

Formules { Équiv. . . . . $C^{20}H^{13}Br^{3}O^{2}$
{ Atom. . . . . $C^{10}H^{13}Br^{3}O$.

Chauffé à 100° avec du perbromure de phosphore, le β-dibromocamphre se transforme en camphre tribromé, fusible à 63-64°, à peine soluble dans l'alcool froid.

Le camphre tribromé se présente sous forme de cristaux prismatiques, rappelant ceux du camphre monobromé. Il est soluble dans la benzine, l'éther, l'acétate d'éthyle, le chloroforme, l'alcool bouillant; sa solution alcoolique jaunit à la lumière. (Swarts.)

Traité par l'hydrogène naissant, il régénère le camphre.

Si l'on opère en solution alcaline, on observe la formation d'un liquide huileux, bouillant à 258-260°, que l'acide nitrique fumant transforme en un dérivé nitré, fusible à 175°. (Swarts.)

Quant au camphre dibromé-α, fusible à 61°, il n'est pas attaqué par le perbromure, lorsqu'on opère dans les mêmes conditions. (De la Royère.)

BROMURE DE CAMPHRE BIBROMÉ.

Formules { Équiv. . . . . $C^{20}H^{14}Br^{4}$
{ Atom. . . . . $C^{10}H^{14}Br^{4}$

Le chlorobromure de phosphore réagit énergiquement sur le camphre: à la température ordinaire, il donne naissance, entre autres produits, à un corps cristallisé, fusible à 164°, ayant pour formule $C^{20}H^{14}Br^{4}$.

Le même corps a été obtenu par de la Royère en dissolvant une molécule de camphre dans une molécule de trichlorure de phosphore, et en ajoutant, par petites parties, une molécule de brome. On refroidit le ballon, car la réaction est très vive : il se dégage de l'acide bromhydrique et on observe la formation du dérivé tétrabromé $C^{20}H^{14}Br^4$, auquel l'auteur donne le nom de *dibromure de dibromo-camphilidène*.

C'est un corps incolore, qui cristallise en lamelles rhomboïdales, d'un aspect gras, doué d'une légère odeur rappelant quelque peu celle de la térébenthine.

Il est peu soluble dans l'alcool, même bouillant, plus facilement dans la benzine, l'éther, l'acétate d'éthyle, très soluble dans le chloroforme. Il commence à fondre vers 160°, mais la fusion n'est complète qu'à 164°. A une température plus élevée, il perd de l'acide bromhydrique.

CAMPHRE IODÉ.

Formules { Équiv. . . . . $C^{20}H^{15}IO^2$.
{ Atom . . . . $C^{10}H^{15}IO$.

L'action de l'iode sur le camphre a été examinée par Armstrong et Miller. Les produits de la réaction sont : le carvacrol, le carbure $C^{20}H^{20}$, la diméthylbenzine et la tétraméthylbenzine (1 : 2 : 3 : 5). Il ne se forme ni cymène, ni métacymène.

Un dérivé iodé a été obtenu par Haller en ajoutant à un mélange de camphre et de bornéol sodés de l'iodure de cyanogène, le tout dissous au préalable dans la benzine. On fait agir les corps dans des proportions telles, que pour une molécule de métal, il y ait une double molécule d'iodure de cyanogène; on peut aussi traiter le mélange sodé par une solution d'iode dans la benzine :

$$C^{20}H^{15}NaO + C^2AzI = C^2AzNa + C^{20}H^{15}IO^2.$$

Le mélange effectué, on le laisse refroidir, en l'additionnant d'eau distillée, on l'agite et on l'abandonne à lui-même. La couche surnageante, primitivement jaune, ne tarde pas à se colorer fortement, par suite de la mise en liberté d'une certaine quantité d'iode; en agitant de temps à autre, on enlève cet iode qui entre en combinaison avec la soude tenue en dissolution dans le liquide aqueux; en décantant l'hydrocarbure et en le soumettant à l'évaporation, il reste un résidu huileux, mélangé de camphre. On le filtre sur un tampon de coton pour séparer la majeure partie du camphre, on l'agite avec une dissolution étendue de soude et on l'épuise par l'éther; ce dernier abandonne à l'évaporation un résidu que l'on chauffe au bain-marie, à une température de 80° seulement, tant qu'il se dégage des vapeurs de camphre. On obtient finalement un liquide visqueux, qui ne tarde pas à cristalliser, et que l'on purifie par des cristallisations répétées dans l'alcool.

Le camphre monoïodé pur se présente sous la forme de cristaux incolores, croquant sous la dent, appartenant au système orthorhombique. Son pouvoir rotatoire, qui est plus grand que celui du camphre, a pour valeur :

$$[\alpha]_D = +160° 42.$$

Il est insoluble dans l'eau, très soluble dans l'alcool, l'éther, la benzine. Il fond à 43-44° et peut rester en surfusion jusqu'au voisinage de 28°; vers 100°, il émet des vapeurs très désagréables, sans éprouver de décomposition. A 150°, il se colore, et, vers 190°, il dégage de l'acide iodhydrique, de l'iode, ainsi qu'un produit brun qui se solidifie dans le col de la cornue,

Une solution aqueuse ou alcoolique très étendue de potasse caustique n'a pas d'action sensible, même à la température de l'ébullition : il se liquéfie et se rassemble au fond du vase sous forme de gouttelettes huileuses, qui se concrètent par le refroidissement. Mais une solution alcoolique concentrée de potasse caustique l'attaque : en précipitant par l'eau le produit de la réaction, reprenant le précipité par l'éther, décolorant le soluté par le noir animal, il reste un résidu jaunâtre, probablement de l'oxycamphre.

Traité par l'acide nitrique ordinaire, il se liquéfie, nage au sein du liquide sous forme de gouttelettes huileuses qui se dissolvent à chaud et réapparaissent par le refroidissement; à l'ébullition il y a décomposition et l'acide se charge d'iode.

L'azotate d'argent n'a pas d'action sur la solution alcoolique, même à la température de l'ébullition.

CAMPHRE CYANÉ.

Formules { Équiv. . . . . $C^{20}H^{15}(C^2Az)O^2$.
Atom. . . . . $C^{10}H^{15}(CAz)O$.

Ce corps a été obtenu par Haller en faisant passer jusqu'à refus un courant de cyanogène dans une solution benzinique de camphre sodé nouvellement préparé. Le produit de la réaction, qui présente une coloration brune, est d'abord agité avec son volume d'eau distillée, puis avec une lessive étendue de soude caustique; on répète ce dernier traitement, jusqu'à ce que le liquide aqueux ne précipite plus par l'acide acétique. On réunit toutes les liqueurs alcalines et on les précipite par l'acide chlorhydrique : le précipité blanc, lavé à l'eau distillée, constitue le camphre cyané. La solution dans l'éther bouillant le laisse déposer sous forme de cristaux prismatiques, appartenant au système clinorhombique.

Il est insoluble dans l'eau froide; soluble dans l'eau bouillante, qui l'abandonne en fines aiguilles par le refroidissement. L'alcool, l'éther, le sulfure de carbone, le chloroforme, l'acide acétique glacial le dissolvent assez facilement. Il se volatilise à la chaleur du bain-marie, fond à 127-128°, et bout vers 250°, en se décomposant partiellement. Il dévie à droite le plan de polarisation de la lumière polarisée :

$$[\alpha]_D = +44^\circ 41.$$

Il se conserve sans altération. Il en est de même de ses solutions éthérée et acétique; mais le soluté alcoolique, primitivement incolore, ne tarde pas à jaunir et à dégager une odeur caractéristique.

Les acides étendus, l'ammoniaque, les carbonates alcalins n'ont pas d'action sur lui.

Les lessives alcalines le dissolvent. Lorsqu'elles sont concentrées et faites à chaud, elles se prennent en masse cristalline par le refroidissement; à l'ébullition, la lessive de soude dégage de l'ammoniaque, et il se forme un nouvel acide organique, l'*acide hydroxycamphocarbonique* :

$$C^{22}H^{15}AzO^{2} + 2NaHO^{2} + H^{2}O^{2} = AzH^{3} + C^{22}H^{16}Na^{2}O^{8}.$$

Cet acide est l'homologue supérieur de l'acide camphorique :

Acide camphorique. . . . . $C^{20}H^{16}O^{2}$
— hydroxycamphocarbonique. $C^{22}H^{18}O^{8}$.

Sous l'influence de la chaleur, son sel de plomb se scinde en camphre et en carbonate de plomb :

$$C^{22}H^{16}Pb^{2}O^{8} = C^{2}Pb^{2}O^{6} + C^{20}H^{16}O^{2}.$$

A la température ordinaire, l'acide nitrique est sans action sur le camphre cyané; à chaud, il le dissout et l'abandonne par le refroidissement; si on porte le liquide à l'ébullition, il y a oxydation et dégagement de vapeurs nitreuses.

Sa solution benzinique n'est pas attaquée par le sodium; le zinc et l'étain n'exercent pas d'action réductrice sur sa solution acétique.

CAMPHRE CYANOBROMÉ.

Formules { Équiv. . . . . $C^{20}H^{14}Br(C^{2}Az)O^{2}$
Atom. . . . . $C^{10}H^{14}Br(CAz)O$.

Il prend naissance lorsqu'on traite par une quantité calculée de brome une solution sulfocarbonique de camphre cyané :

$$C^{20}H^{15}(C^{2}Az)O^{2} + Br^{2} = HBr + C^{22}H^{14}BrAzO^{2}.$$

On chauffe le mélange au bain-marie et on l'expose ensuite à la radiation solaire; lorsqu'il n'émet plus de vapeurs d'acide bromhydrique, on le soumet à l'évaporation spontanée; le résidu sec est purifié par plusieurs cristallisations dans l'éther.

Il est insoluble dans l'eau, plus soluble dans l'alcool, l'éther et le sulfure de carbone que le camphre cyané. Il commence à se volatiliser à la température du bain-marie et fond à 75°.

Les lessives alcalines n'ont pas d'action sur lui; toutefois, si l'on chauffe, il se liquéfie et se rassemble au fond du vase sous forme de gouttelettes huileuses, qui dégagent de l'ammoniaque à l'ébullition.

L'acide nitrique le dissout à chaud et l'abandonne par le refroidissement; même à l'ébullition, on n'observe pas de vapeurs rutilantes.

Dérivés nitrés.

I

CAMPHRE MONONITRÉ.

Formules { Équiv. . . . . $C^{20}H^{15}(AzO^4)O^2$
Atom. . . . . $C^{10}H^{15}(AzO^2)O = C^8H^{14} \langle \begin{matrix} CAzO^2 \\ \| \\ C.OH. \end{matrix}$

Syn. : *Nitrocamphre.*

Lorsqu'on fait réagir sur le camphre bromonitré une solution alcoolique de potasse caustique, le liquide s'échauffe et il se dépose un mélange de bromate et de bromure de potassium. On chasse l'alcool, on reprend par l'eau et on acidule avec de l'acide sulfurique étendu ; il se dépose une huile jaune, qui peut se solidifier à la longue. Pour la purifier, on la dissout dans l'ammoniaque, on décolore par le noir animal et on précipite de nouveau par un acide. (R. Schiff.)

On obtient encore le camphre nitré en réduisant par le zinc et l'acide chlorhydrique une solution éthérée de camphre bromonitré.

C'est un corps jaune clair, soluble dans les alcalis, solution précipitable par les acides.

Il possède des propriétés phénoliques. En effet, il colore le perchlorure de fer en rouge grenat et donne avec les azotites un dérivé nitrosé parfaitement cristallisable.

Traité par l'acide nitrique ou par l'acide nitrosulfurique, il fournit de l'acide ou de l'anhydride camphorique. Chauffé au bain de sable, dans un courant de vapeur d'eau, il se transforme en ammoniaque, acide et anhydride camphoriques, sans traces d'oxydes d'azote.

En solution potassique concentrée, l'amalgame de sodium le réduit et le change en amidocamphre. (R. Schiff.)

CAMPHRE BROMONITRÉ.

Formules { Équiv. . . . . . $C^{20}H^{14}Br(AzO^4)O^2$.
Atom. . . . . . $C^{10}H^{14}Br(AzO^2)O = C^8H^{14} \langle \begin{matrix} C.AzO^2 \\ C.OBr. \end{matrix}$

Syn. : *Bromonitrocamphre.*

Lorsqu'on chauffe pendant plusieurs heures le camphre monobromé avec 4 fois son poids d'acide nitrique, il ne se dégage que de petites quantités de brome et de

bioxyde d'azote, tandis qu'il se forme de l'acide camphorique et un corps cristallisé, le *camphre bromonitré*. (R. Schiff.)

Ce corps est neutre, fusible à 104-105°, à peine soluble dans l'alcool froid, insoluble dans les alcalis et les acides.

Chauffé seul ou avec de l'acide sulfurique, il se décompose avec dégagement de brome et de bioxyde d'azote.

La potasse alcoolique et les corps réducteurs le transforment en camphre nitré.

D'après Cazeneuve, le camphre bromonitré cristallise en prismes magnifiques, incolores, très solubles dans l'éther et dans l'alcool bouillant; les solutés d'alcool, incolores, jaunissent à la lumière. Il dévie à gauche le plan de polarisation de la lumière :

$$[\alpha]j = -27^\circ.$$

III

CAMPHRE DIBROMONITRÉ.

Formules { Équiv. . . . . . $C^{20}H^{15}Br^2(AzO^4)O^2$
Atom. . . . . . $C^{10}H^{15}Br^2(AzO^2)O$.

Syn. : *Dibromonitrocamphre.*

Obtenu par Kachler et Spitzer en attaquant à une douce chaleur le β-dibromocamphre par 4 fois son poids d'un mélange à parties égales d'acide nitrique fumant et d'acide nitrique concentré. On opère exactement comme pour le dibromocamphre-α (Voyez ce mot).

Il fond à 130° et cristallise dans le système orthorhombique :

$$a : b : c :: 0.8474 : 1 : 0.5684.$$

Réduit à chaud par le fer et l'acide acétique, il se transforme en amidocamphre. Dans cette réaction il se forme en outre une petite quantité d'un autre composé; en effet, si l'on soumet à la précipitation fractionnée par le chlorure platinique le produit de la réaction, les dernières portions seules présentent la couleur jaune du sel de Schiff,

$$[C^{20}H^{15}(AzH^2)O^2.HCl]^2H^2Cl^4,$$

tandis que les premières sont souillées par des cristaux d'un jaune rougeâtre.

Dérivés azotés

I

AMIDOCAMPHRE.

Formules { Équiv. . . . . . $C^{20}H^{17}AzO^2 = C^{20}H^{15}(AzH^2)O^2$
Atom. . . . . . $C^{10}H^{17}AzO = C^{10}H^{15}(AzH^2)O$.

On le prépare en traitant par l'amalgame de sodium une solution de camphre nitré dans la potasse concentrée : il se forme un précipité huileux, qui distille sans altération à 246° et qui se concrète par le refroidissement en une masse cireuse, bleuissant le tournesol et jouissant des propriétés d'une base forte.

Traité par le chloroforme et la potasse alcoolique, il dégage l'odeur de la carbylamine. Il réduit la liqueur de Fehling, ainsi que les sels d'argent et de cuivre, et présente la plupart des réactions de l'hydroxylamine.

Le *chlorhydrate d'amidocamphre*, $C^{20}H^{15}(AzH^2)HCl$, en atomes

$$C^{10}H^{14}(OH(AzH^2).HCl,$$

se dépose sous forme de belles aiguilles incolores lorsqu'on précipite par l'acide chlorhydrique une solution éthérée d'amidocamphre.

Distillé dans un courant de vapeur d'eau, il donne du *dicamphorilimide* et du *camphimide.* (R. Schiff.)

Le *chloroplatinate*, $C^{20}H^{15}(AzH^2)O^2.HCl.PtCl^2$, en atomes

$$(C^{10}H^{17}AzO.HCl)^2PtCl^4,$$

est en beaux cristaux, solubles dans l'alcool.

II

CAMPHIMIDE.

Formules { Équiv. . . . . . $C^{20}H^{15}Az$
Atom. . . . . . $C^{10}H^{15}Az$.

Dans un premier travail[1], R. Schiff a annoncé qu'en distillant dans un courant de vapeur d'eau une solution chlorhydrique d'amidocamphre, il se forme du *dicamphorilimide* et une base ayant pour formule $C^{20}H^{15}Az$, le *camphimide.*

1. *Deutsche chemische Gellschaft*, t. XIII, p. 1401.

En répétant l'expérience dans des conditions en apparence identiques[2], il a trouvé que le camphimide répond tantôt à la formule $C^{20}H^{15}Az$, tantôt à la formule $C^{20}H^{17}AzO^{2}$, tout en possédant les mêmes propriétés dans les deux cas.

Lorsque la solution chlorhydrique ne cède plus de dicamphorilimide à la vapeur d'eau, on la sursature par la potasse caustique, réactif qui précipite un produit huileux, solidifiable, répandant une odeur analogue à celle de la conicine. L'auteur lui donne pour formule atomique :

$$C^{30}H^{35}Az = C^{8}H^{14} \left\langle \begin{matrix} C \\ \| \\ C \end{matrix} \right\langle AzH.$$

Etard a émis l'opinion qu'il s'agit peut-être ici d'une base pyridique, dérivée du camphre considéré comme un aldéhyde, ayant pour formule atomique :

$$C^{10}H^{15}(CH^{5})(C^{4}H^{9})Az.$$

III

DICAMPHORILIMIDE.

$$\text{Formules} \left\{ \begin{array}{ll} \text{Équiv.} \ldots\ldots & C^{40}H^{31}AzO^{4} \\ \text{Atom.} \ldots\ldots & C^{20}H^{31}AzO^{2}. \end{array} \right.$$

Abandonné à lui-même pendant longtemps, l'amidocamphre perd de l'ammoniaque et se transforme en un mélange de deux produits, l'un basique, l'autre neutre. La même transformation est plus rapide et plus facile en distillant le chlorhydrate d'amidocamphre avec de l'eau, la vapeur d'eau entraînant le dicamphorilimide.

Corps jaune, cristallisable en longues aiguilles fusibles à 160°, insolubles dans les acides.

R. Schiff a proposé la formule atomique suivante :

$$C^{8}H^{14} \left\langle \begin{matrix} C.OH \\ \| \\ C \end{matrix} \right. \begin{matrix} \\ \\ - AzH - \end{matrix} \left. \begin{matrix} OH.C \\ \| \\ C \end{matrix} \right\rangle C^{8}H^{14}.$$

1. *Même Recueil*, t. XIV, p. 1375.

IV

DIAZOCAMPHRE.

Formules { Équiv. . . . . . $C^{20}H^{14}Az^2O^2$
Atom. . . . . . $C^{10}H^{14}Az^2O$.

Traité en solution acétique par le nitrite de potassium, au voisinage de zéro, le camphimide se transforme en un corps huileux, soluble dans de l'éther, cristallisant dans ce véhicule en tables jaunes qui fondent à 73-74°. C'est le diazocamphre de R. Schiff.

Réduit par l'étain et l'acide acétique, il se transforme en amidocamphre. Chauffé à 140°, il perd tout son azote et laisse pour résidu le *déhydrocamphre*, $C^{20}H^{14}O^2$.

Le *déhydrocamphre* possède une odeur camphrée. Il fond à 160° ; il est insoluble dans l'eau.

Il résiste à l'action de l'hydrogène naissant. Il réagit à chaud sur le perchlorure de phosphore, sans dégagement d'acide chlorhydrique, en fournissant un corps distillable avec la vapeur d'eau. (R. Schiff.)

OXYCAMPHRE.

Formules { Équiv. . . . . . $C^{20}H^{16}O^4$.
Atom. . . . . . $C^{10}H^{16}O^2 = C^{10}H^{15}(OH)O$.

L'oxycamphre a été découvert par Wheeler en 1867. Depuis cette époque, on a décrit plusieurs corps isomériques ou identiques avec lui.

1° *Oxycamphre de Wheeler.*

Le camphre monochloré, dérivé du camphre et de l'acide hypochloreux, donne deux ou trois dérivés lorsqu'on le traite à 80° par la potasse alcoolique. Après 7 à 8 heures de chauffe, on précipite l'oxycamphre par l'eau et on le purifie par cristallisation dans l'alcool.

Il cristallise en aiguilles blanches, insolubles dans l'eau, solubles dans l'alcool, fusibles à 137° et sublimables sans décomposition. On peut le distiller dans un courant de vapeur d'eau. Il rappelle le camphre par son odeur et sa saveur ; les cristaux obtenus par sublimation sont très beaux et souvent volumineux.

Il prend naissance d'après l'équation suivante :

$$C^{20}H^{15}ClO^2 + KHO^2 = KCl + C^{20}H^{16}O^4.$$

2° *Oxycamphre du β-dibromocamphre.*

En réagissant sur un soluté alcoolique de β-dibromocamphre, l'amalgame de sodium fournit un oxycamphre différent du précédent. (Kachler et Spitzer.)

Pour le préparer, on dissout 15 gr. de camphre dibromé dans de l'alcool à 45°, additionné d'un peu d'éther, on ajoute 120 gr. d'amalgame de sodium à 2 °/₀ et on fait bouillir; on ajoute encore 120 gr. d'amalgame, et après 6 heures d'ébullition on évapore le liquide au bain-marie; on sature le résidu avec de l'acide sulfurique, on y ajoute de l'éther et on distille la solution éthérée.

Ainsi obtenu, l'oxycamphre est sous forme d'un liquide huileux, jaunâtre, doué d'une saveur brûlante; sa densité à 20° est sensiblement égale à celle de l'eau à la même température. Il bout à 258-260°.

Il fournit des sels avec les alcalis.

Le *sel de sodium*, $C^{20}H^{15}NaO^4$, constitue une masse blanche, cristalline, très soluble dans l'eau, insoluble dans l'éther.

Le *sel de baryum*, $C^{20}H^{15}BaO^4.H^2O^2$, est sous forme d'une poudre cristalline, dure, peu soluble dans l'eau froide, très soluble dans l'alcool et dans l'eau bouillante.

Cet oxycamphre réagit sur le chlorure d'acétyle, l'acide bromhydrique, le perchlorure de phosphore, en donnant des dérivés qui n'ont pas encore été étudiés.

Le mélange chromique le transforme, vers 100°, en acides carbonique, acétique et hydroxycamphoronique, $C^{18}H^{14}O^{12}$.

L'acide nitrique fumant, à une douce chaleur, le convertit en nitro-oxycamphre et en acide oxalique; avec l'acide nitrique étendu de la moitié de son poids d'eau, on obtient le même produit nitré et de l'acide hydroxycamphoronique.

Le *nitro-oxycamphre*, $C^{20}H^{15}(AzO^4)O^4$, se précipite sous forme d'une masse solide, lorsqu'on ajoute de l'eau au produit de la réaction. Purifié par plusieurs cristallisations dans l'alcool, il est en aiguilles clinorhombiques soyeuses, fusibles à 170°, insolubles dans l'eau, très solubles dans l'alcool chaud et dans l'éther; les alcalis le dissolvent également, mais en le décomposant.

Réduit par l'étain et l'acide acétique, il se transforme en *amido-oxycamphre*, $C^{20}H^{15}(AzH^2)O^4$, composé basique qui donne avec l'acide chlorhydrique et le chlorure platinique des sels cristallisés en lamelles; mais, tandis que le chlorhydrate est très soluble dans l'eau, le chloroplatinate est à peine soluble dans ce liquide.

3° *Oxycamphre de l'amidocamphre.*

Obtenu en faisant réagir l'acide azoteux sur l'amidocamphre, en solution aqueuse.

Il est en cristaux fusibles à 154-155°, volatils dans un courant de vapeur d'eau, solubles dans les alcalis, précipitables par les acides.

L'amidocamphre, en solution alcoolique, traité de la même manière, paraît donner du camphre, difficile à isoler des corps huileux qui l'accompagnent.

A côté de l'oxycamphre, il se forme toujours dans ces réactions une certaine quantité d'acide camphorique. (R. Schiff.)

4° *Oxycamphre dérivé du camphrène.*

Dans l'oxydation du camphrène par l'acide chromique, on observe la formation d'un oxycamphre, accompagné de plusieurs autres produits[1].

Il se présente sous forme d'aiguilles fusibles à 59-61°, peu solubles dans l'alcool et dans l'eau de baryte bouillante. (Kachler et Spitzer.)

5° *Camphérol.*

Obtenu par Schmideberg et Meyer en dédoublant par les acides minéraux étendus les acides camphoglycuroniques : il se forme un corps réducteur, l'*acide glycuronique*, et un produit aromatique, le *camphérol*, corps isomérique avec l'oxycamphre de Wheeler, avec celui de Schiff et avec celui de Kachler et Spitzer. L'équation suivante rend compte de ce dédoublement :

$$C^{32}H^{24}O^{16} + H^2O^2 = C^{12}H^{10}O^{14} + C^{20}H^{16}O^4.$$

Pour la préparer, on fait bouillir au réfrigérant ascendant, pendant 2 heures environ, une solution contenant 5 à 6 pour 100 d'acide camphoglycuronique et 5 pour 100 d'acide chlorhydrique. Alors que le dédoublement n'est pas encore complet, on enlève par l'éther le camphérol formé; on continue l'ébullition, et on répète le même traitement, tant que l'éther se charge d'oxycamphre. On réunit les liqueurs éthérées, on les agite avec de la potasse, on les lave avec de l'eau distillée et on les soumet à l'évaporation. Le résidu jaunâtre est dissous dans beaucoup d'eau et soumis à une évaporation lente : il se dépose des lamelles incolores, minces, irrégulières, fusibles à 197-198°.

Le camphérol se volatilise aisément au-dessous de son point de fusion; il est entraîné par la vapeur d'eau. Son odeur est faible et aromatique. Il est dextrogyre.

Oxydé par l'acide nitrique, il donne de l'acide camphorique ordinaire. Les acides le convertissent aisément en dérivés éthérés.

6° *Oxyisocamphre.*

L'acétate prend naissance lorsqu'on attaque une solution acétique d'acétate de bornéol par de l'acide chromique dissous dans 4 p. d'acide acétique. (Schrötter.)

Masse jaune, cristalline, à odeur de vanille, sublimable, fondant à 248-250°, en se décomposant partiellement; elle est peu soluble dans l'eau, assez facilement dans l'alcool et dans l'éther.

1. Liebig's *Annalen der Chemie und Pharm.*, t. CC, p. 358.

L'acide nitrique l'oxyde avec formation d'un acide ayant pour formule $C^{20}H^{14}O^{8}$. Le perchlorure de phosphore fournit un chlorure liquide ayant pour formule $C^{20}H^{14}Cl^{2}$.

L'*acétate*, $C^{20}H^{14}O^{2}(C^{4}H^{4}O^{4})^{8}$, est en cristaux prismatiques, fusibles à 69°, insolubles dans l'eau, assez solubles dans l'alcool et dans l'éther.

Camphres composés.

Camphre sodé.

Lorsqu'on dissout le camphre dans trois fois son poids de toluène et qu'on ajoute au soluté des fragments de sodium, il se manifeste une vive réaction au voisinage de 90°. On cesse de chauffer et on ajoute du métal tant que l'attaque se produit. Par le refroidissement, il se dépose contre les parois du vase une masse amorphe, jaunâtre, qui est un mélange de camphre sodé et de bornéol sodé :

$$2C^{20}H^{16}O^{2} + Na^{2} = C^{20}H^{15}NaO^{2} + C^{20}H^{17}NaO^{2}.$$

Ainsi, l'hydrogène mis en liberté par la substitution du métal se porte sur une autre molécule de camphre pour former du bornéol. (Baubigny.)

Traité par l'eau, le magma précédent reproduit le camphre et le bornéol.

Il absorbe l'acide carbonique pour engendrer deux acides organiques, dont les sels de soude sont solubles dans l'eau, ces sels résultant de l'union pure et simple de l'anhydride avec le camphre et le bornéol sodés :

$$C^{20}H^{15}NaO^{2} + C^{2}O^{4} = C^{22}H^{15}NaO^{6}$$

$$C^{20}H^{17}NaO^{2} + C^{2}O^{4} = C^{22}H^{17}NaO^{6}.$$

Le premier de ces corps, *acide camphocarbonique* de Baubigny, est cristallisable, très stable et donne des sels bien définis ; la chaleur le dédouble en camphre et acide carbonique :

$$C^{22}H^{16}O^{6} = C^{2}O^{4} + C^{20}H^{16}O^{2}.$$

Le second est au contraire peu stable : l'eau décompose lentement ses sels en bornéol et en bicarbonates ; les acides déterminent instantanément cette décomposition, réaction qui fournit un moyen facile de transformer le camphre en bornéol.

Le magma sodé ne donne rien de précis avec les radicaux acides, comme le chlorure acétique ; avec l'anhydride acétique, Baubigny n'a pu isoler que le *bornéol acétique :*

$$C^{20}H^{16}(C^{4}H^{4}O^{4}).$$

Avec le bromure d'éthylène, il se forme du bromure de sodium et de l'acétylène, en même temps que du camphre et du bornéol sont régénérés :

$$C^{20}H^{15}NaO^{2} + C^{20}H^{17}NaO^{2} + C^{4}H^{4}Br^{2} = C^{20}H^{16}O^{2} + C^{20}H^{18}O^{2} + 2NaBr + C^{4}H^{2}.$$

Les iodures alcooliques font la double décomposition. Avec les iodures de méthyle, d'éthyle et d'anyle, par exemple, on a préparé les dérivés suivants :

Les camphres	Éthylé.	$C^4H^4(C^{20}H^{16}O^2)$
	Amylé.	$C^{10}H^{10}(C^{20}H^{16}O^2)$
Les bornéols	Méthylé	$(C^2H^2(C^{20}H^{18}O^2)$
	Éthylé.	$C^4H^4(C^{20}H^{18}O^2)$.

Kachler et Spitzer ont repris récemment l'étude du sodium sur le camphre.

En faisant réagir le métal sur le camphre dissous dans l'éther de pétrole rectifié et en chauffant le tout pendant quelques jours au bain-marie, au réfrigérant ascendant et dans un courant d'hydrogène, on obtient une masse saline que l'eau décompose en donnant un peu de camphre et une solution alcaline d'où l'on peut isoler :

1° Des lamelles brillantes, fusibles à 141°, insolubles dans l'eau, solubles dans l'alcool et dans l'éther, ayant pour formule $C^{40}H^{30}O^6$;

2° De l'anhydride camphorique, $C^{20}H^{14}O^6$.

Éthyl-camphre.

Formule	Équiv.	$C^{24}H^{20}O^2 = C^4H^4(C^{20}H^{16}O^2)$.
	Atom.	$C^{12}H^{20}O = C^{10}H^{15}(C^2H^5)O$.

Pour le préparer, on ajoute une proportion calculée d'iodure d'éthyle au magma sodé, nouvellement préparé et dissous dans le toluène. La réaction, qui commence au voisinage du point d'ébullition de l'iodure, c'est-à-dire vers 90°, se termine en quelques instants ; on ajoute de l'eau pour dissoudre l'iodure alcalin, on distille l'hydrocarbure en arrêtant l'opération à 170°. Il reste une masse pâteuse que l'on exprime sur un filtre : la portion solide est du camphre, tandis que la partie liquide contient le corps cherché. En soumettant cette dernière à l'action du froid, vers — 20°, il se sépare encore une certaine quantité de camphre ; on la distille ensuite pour recueillir ce qui passe de 190 à 230° ; puis, par distillations fractionnées, ce qui passe au voisinage de 224°. On achève la purification en additionnant le liquide d'un peu de sodium et en distillant chaque fois, jusqu'à ce que le métal reste inaltéré au-dessous de 110°. On obtient finalement un liquide qui ne contient plus ni camphre, ni bornéol.

Le camphre éthylé est un liquide incolore, à odeur camphrée, bouillant à 226-227° sous la pression de 0,735, pouvant être distillé sans décomposition ; il reste encore liquide à — 20° ; sa densité à 22° est égale à 0,946. Il est dextrogyre :

$$[\alpha]^R = + 50°.$$

Il est insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool et dans l'éther ; c'est un corps très stable, qui n'est pas attaqué par l'anhydride acétique, même à la température de 230°.

Dans sa préparation, la portion qui passe de 195 à 205° est constituée par du

bornéol éthylé, tenant du camphre en dissolution ; on enlève ce dernier de la même manière que ci-dessus.

L'*éther campholique*, $C^4H^4(C^{20}H^{18}O^2)$, est plus léger que l'eau, distille sans décomposition vers 200° et possède un pouvoir dextrogyre moitié moindre que celui de l'éthyl-camphre.

En remplaçant l'éther éthyliodhydrique par l'éther amyliodhydrique, Baubigny n'a pu isoler que l'amyl-camphre, tandis qu'il n'a obtenu que le bornéol méthylé avec l'éther méthyliodhydrique.

Amyl-camphre.

$$\text{Formule} \begin{cases} \text{Équiv.} \dots\dots & C^{30}H^{26}O^2 = C^{10}H^{10}(C^{20}H^{16}O^2). \\ \text{Atom.} \dots\dots & C^{15}H^{26}O = C^{10}H^{15}(C^5H^{11})O. \end{cases}$$

Syn. : *Camphre isoamylique.*

On le prépare en suivant exactement la marche précédente.

En soumettant à la distillation le produit séparé de l'hydrocarbone, il passe à 204-208° une masse cristalline constituée par un mélange de camphre et de bornéol ; la température s'élève rapidement et on recueille entre 250 et 275° un liquide que l'on purifie comme précédemment. Il reste dans la cornue une masse noirâtre, résineuse, à odeur empyreumatique.

Le camphre amylé est un liquide incolore, mobile, doué d'une odeur peu agréable, qui rappelle celle de la plupart des dérivés amyliques ; sa densité à 15° est de 0,915 ; à 25°, son pouvoir rotatoire, rapporté aux rayons rouges, est d'environ 58°. Il bout à 272-275°, sous la pression de 0,750, et peut être distillé sans décomposition à cette température élevée (Baubigny).

Acétyl-camphre.

$$\text{Formule} \begin{cases} \text{Équiv.} \dots\dots & C^{24}H^{18}O^4 = C^{20}H^{14}(C^4H^4O^4). \\ \text{Atom.} \dots\dots & C^{12}H^{18}O^2 = C^{18}H^{15}(C^2H^3O)O. \end{cases}$$

Les chlorures et les bromures acides ne donnent pas de réaction nette avec le camphre et le bornéol sodés. Avec le chlorure acétique, par exemple, la masse se fonce de plus en plus, et on recueille à la distillation du camphre, du bornéol, ainsi qu'une petite quantité d'un liquide qui passe vers 225° et qu'il est à peu près impossible de purifier par fractionnement.

Avec l'anhydride acétique, le magma sodé est vivement attaqué : il faut agir en présence du toluène, refroidir le ballon et n'ajouter l'anhydride que par petites portions ; on chauffe ensuite au voisinage de 100°, pendant une demi-heure environ. Il se forme de l'acétate de soude, qui donne au produit de la réaction l'aspect d'une masse demi-solide que l'on enlève par des lavages à l'eau. A la

distillation, il passe d'abord du toluène, puis du camphre et du bornéol, et, finalement un liquide de 215 à 230°. Ce liquide est privé de camphre et de bornéol par un froid de — 20°, puis par fractionnement.

Le camphre acétylé est un liquide incolore, très mobile, doué d'une odeur camphrée, bouillant vers 226°, sous une pression de 0,733; sa densité à 20° est égale à 0,986. Il possède une saveur brûlante et se dissout dans la plupart des dissolvants du camphre. (Baubigny.)

CHAPITRE IV

ISOMÈRES DU CAMPHRE.

Les matières camphrées se rencontrent dans un grand nombre de produits naturels, notamment dans les huiles essentielles, mais elles ne représentent pas constamment un produit identique, car le pouvoir rotatoire est variable. Bien plus, les essences de même origine ne fournissent pas toujours le même camphre ; c'est ainsi que l'essence de romarin fournit des matières camphrées qui peuvent accuser au polarimètre les valeurs suivantes :

$$+ 21^\circ 24' ; + 21^\circ ; + 10^\circ 30'.$$

Ces différences sont dues à l'existence de camphres isomériques : droit, gauche, racémique, inactif.

Dans le cas ci-dessus, par exemple, en attaquant le camphre de romarin par la potasse alcoolique, le camphre lévogyre est plus facilement transformé en camphol, que l'on peut ramener à l'état de camphre, ce qui fournit :

Camphre primitif.	$+ 10^\circ 30'$
— régénéré du camphol.	$+ 4^\circ 42$
— inattaqué	$+ 12^\circ 43.$

On en conclut que le camphre de romarin est approximativement un mélange de $\frac{2}{3}$ de camphre droit et de $\frac{1}{3}$ de camphre gauche.

Le camphre régénéré, traité de nouveau par la potasse alcoolique, fournit encore un camphre moins droit, et, finalement, un produit qui dévie à gauche le plan de polarisation de la lumière polarisée, etc. D'ailleurs, ce camphre gauche existe à l'état de pureté dans la matricaire.

Il y a plus. Le camphre des Laurinées lui-même n'est pas absolument formé de camphre droit, ce qui explique pourquoi son pouvoir rotatoire peut varier dans des limites qui ne sont pas négligeables, car on rencontre des échantillons qui donnent des valeurs comprises entre 40 et 42°. En traitant un camphre à pouvoir rotatoire faible par la potasse alcoolique, de Montgolfier a vu le pouvoir rotatoire s'élever notablement.

Exemple :

Camphre primitif	41°
— régénéré du camphol	43° 18′
— inattaqué	43° 37′.

Chauffe-t-on le camphre à 360°, on modifie graduellement le pouvoir rotatoire ; ce pouvoir diminue peu à peu et tend à la formation d'un camphre inactif ou racémique :

Camphre droit très pur	+ 43° 37′
Après chauffage à 360° pendant 22 heures	+ 40° 35′
. . . .	
Camphre ordinaire	+ 41°
Après chauffage	+ 39° 35′
. . . .	
Camphre de romarin	+ 21° 24′
Après chauffage	+ 19° 24′.

Ainsi, la modification est très lente et n'est sensible qu'à une température voisine de la destruction de la molécule sous l'influence de la chaleur.

L'histoire des camphres isomériques est encore très imparfaite. On va résumer ici ce que l'on sait actuellement sur cette question.

I

Camphre gauche.

Il existe dans plusieurs essences, notamment dans celle que l'on retire d'une espèce de camomille cultivée dans les jardins, le *Matricaria parthenium*.

Lorsqu'on distille la moitié supérieure de cette Synanthérée, récoltée au moment de la floraison, on recueille une essence à odeur forte qui commence à bouillir vers 150° ; la température s'élève rapidement jusqu'à 180° et se maintient ensuite assez longtemps stationnaire entre 200 et 220°. On recueille à cette dernière température une essence qui laisse déposer à basse température un produit solide, identifié d'abord avec le camphre des Laurinées par Dessaignes et Chautard (1848). Après cette séparation, l'huile essentielle retient encore beaucoup de matière camphrée que l'on peut isoler par distillation fractionnée. Il suffit pour cela de refroidir la portion qui passe vers 220° ; ou encore de traiter l'essence par de l'acide nitrique étendu de son volume d'eau et de chauffer dans un appareil distillatoire. Dans ce dernier cas, il se dégage des vapeurs rutilantes et on voit apparaître dans le col de la cornue des cristaux dont la proportion augmente à la suite de cohobations réitérées.

Au-dessus de 220°, passe une petite quantité de matière dextrogyre, tandis que tout ce qui passe au-dessous de cette température dévie à gauche.

L'essence de matricaire renferme donc au moins trois produits distincts :

1° Un terpène lévogyre de la formule $C^{20}H^{16}$;

2° Un camphre lévogyre ;

3° Une substance dextrogyre bouillant au-dessus de 220°.

Le camphre lévogyre présente l'aspect du camphre ordinaire et jouit de la plupart de ses propriétés : il fond à 175°, bout à 204°, se dissout dans les mêmes dissolvants, etc.

Dissous dans l'alcool, il dévie à gauche le plan de polarisation et la valeur de ce pouvoir rotatoire est précisément égale à celle du camphre des Laurinées.

En outre, comme le camphre du Japon, le pouvoir rotatoire du camphre de matricaire diminue avec la dilution, et, dans les deux cas, les plans de polarisation des divers rayons simples sont déviés suivant la même loi, le rapport de l'azimut du rayon rouge à l'azimut de passage étant sensiblement constant et égal à $\frac{20}{30}$ (Chautard).

Traité par l'acide nitrique, le camphre de matricaire donne un acide camphorique qui possède la composition et les propriétés chimiques de l'acide camphorique ordinaire, mais qui dévie à gauche le plan de polarisation de la lumière polarisée.

En oxydant le camphène lévogyre, dérivé de l'essence de térébenthine française, Riban a obtenu un camphre synthétique gauche, mais d'un pouvoir rotatoire moindre :

$$[\alpha]_D = -13°7.$$

Chose singulière, lorsqu'on oxyde à froid le bornéol gauche au moyen d'un mélange d'acide nitrique fumant et d'acide ordinaire, on obtient, non un camphre lévogyre, mais un camphre dextrogyre, identique avec celui des Laurinées. (De Montgolfier.)

II

Camphre inactif.

Au commencement du siècle, Prout fit la remarque que les essences retirées des Labiées laissent souvent déposer des stéaroptènes, plus ou moins analogues au camphre des Laurinées. Néanmoins, la présence de matière camphrée dans les Labiées est plus rare qu'on ne l'avait cru tout d'abord.

C'est ainsi que les cristaux de l'essence de menthe, analysés par Dumas, sont constitués par de l'alcool mentholique, $C^{20}H^{20}O^2$; que ceux du thym constituent un phénol, $C^{20}H^{14}O^2$, qui diffère du camphre par deux équivalents d'hydrogène en moins ; que l'essence de *menthe pouliot* laisse déposer de petits cristaux caractéristiques, différents du camphre, etc. D'après Lallemand, les stéaroptènes des essences de romarin et d'aspic sont des camphres, mais le premier a seulement un pouvoir rotatoire égal aux $\frac{2}{3}$ de celui du camphre commercial, tandis que le second a un pouvoir rotatoire identique avec ce dernier.

Quant à l'essence de lavande, d'après Dumas, le stéaroptène qu'elle contient possède les caractères du camphre ordinaire : même composition, mêmes points de fusion et de volatilisation, etc. Toutefois, il en diffère en réalité, car il est dépourvu de pouvoir rotatoire. (Biot, Chautard.)

Armstrong et Tilden ont préparé artificiellement un camphre inactif en oxydant le camphène inactif provenant du térébène.

III

Alantol.

Syn. : *Camphre d'aunée.*

D'après Kallen, l'*hélénine* retirée par Gerhardt de la racine d'aunée (*Inula helenium*) est un mélange de plusieurs substances.

Le produit cristallin, qui fond à 72°, peut être séparé par une série de cristallisations en un corps fusible à 110°, qui est le principe amer de l'aunée, l'hélénine proprement dite, et un autre corps cristallisé, fusible à 64°, auquel l'auteur a donné le nom de *camphre d'aunée.*

Dans un travail postérieur, Kallen a admis dans l'aunée trois principes distincts :

1° L'*hélénine*, $C^{12}H^{8}O^{2}$, principe amer cristallisable ;

2° L'*anhydride alantique*, $C^{30}H^{24}O^{4}$, corps cristallisable ;

3° Un camphre liquide, qu'il désigne sous le nom d'*alantol.*

A la distillation avec la vapeur d'eau, la racine d'aunée fournit une masse cristalline, mélange d'alantol et d'anhydride alantique. Le premier de ces corps se sépare du second par expression dans du papier et distillation de celui-ci avec de l'eau.

Ainsi obtenu, l'alantol est un liquide jaunâtre, d'une odeur aromatique, d'une saveur qui rappelle celle de la menthe, bouillant au voisinage de 200°.

Distillé avec l'anhydride phosphorique, il donne un carbure bouillant à 175°, probablement un cymène, qui présente les caractères de l'*hélénène* de Gerhardt et que l'acide chromique transforme par oxydation en acide téréphtalique.

L'histoire de l'alantol est encore incomplète.

IV

Eucalyptol.

D'après Cloëz, l'essence retirée des feuilles de l'*Eucalyptus globulus* commence à bouillir vers 170°, et la moitié environ passe à 175°. Ce liquide, que l'auteur nomme *eucalyptol*, possède une saveur fraîche et agréable, dévie à droite, bout régulièrement à 175°. Il est peu soluble dans l'eau, facilement soluble dans l'alcool ; sa densité de vapeur a été trouvée de 5,92, alors que la formule $C^{24}H^{20}O^{2}$, qui répond à un homologue du camphre, exige 6,22.

Suivant Faust et Homeyer, l'essence d'eucalyptus renferme au moins quatre produits :

1° Un terpène, bouillant à 150-151° ;

2° Un autre terpène, l'*eucalyptène*, bouillant à 172-175° ;

3° Une notable proportion de cymène ;

4° Enfin, un liquide oxygéné, insoluble dans les alcalis, dont l'analyse conduit à la formule $C^{20}H^{16}O^2$.

Ce produit, qui passe de 216 à 218°, est l'*eucalyptol* de Faust et Homeyer.

V

Camphre de Camomille.

Les fleurs de camomille romaine fournissent à la distillation une essence bleue, qui commence à bouillir vers 105° ; mais le point d'ébullition s'élève rapidement, les premières portions étant à peine colorées. De 188 à 250°, la couleur devient plus intense, et ce n'est qu'à partir de 255° que l'on observe la formation de vapeurs bleues caractéristiques.

Toutes les parties bleues, agitées avec une lessive de potasse, abandonnent de l'acide rutique (caprique), tandis que le liquide aqueux, obtenu en distillant la plante avec de l'eau, contient de l'acide propionique.

En fractionnant les premières portions de l'essence, on recueille vers 150-155° un liquide à odeur de camomille, qui se rattache par sa composition aux essences isomères du camphre, c'est-à-dire à la formule $C^{20}H^{16}O^2$.

La portion bleue, après des lavages à la potasse et à l'eau, dessiccation et rectification, donne de 270 à 300° un produit bleu qui répond à une formule double $(C^{20}H^{16}O^2)^2$, ou peut-être triple, d'après la densité de vapeur (Kachler).

Ce produit bleu paraît être identique à celui que l'on retire du galbanum par la distillation, car dans les deux cas le potassium conduit à un carbure d'hydrogène :

$$C^{60}H^{48} = 3C^{20}H^{16}.$$

En outre, lorsqu'on agite avec une solution éthérée de brome le carbure provenant de l'une ou l'autre de ces deux essences, il se produit une coloration bleue, fugitive, qui devient successivement verte et brune, après le départ de l'éther. L'acide nitrique, d'une densité de 1,25, détermine un phénomène analogue.

Suivant Beilstein et Kupffer, l'essence de l'*Artemisia absinthium* est principalement formée par un isomère liquide, l'*absinthol*. Gladstone y a signalé en outre un hydrocarbure et une huile bleue, qu'il identifie avec la portion bleue de l'essence de camomille.

On peut retirer de l'essence commerciale un terpène bouillant à 160°, ainsi qu'un corps bleu qui est un mélange d'un terpène et d'un polymère de camphre.

L'*absinthol* est un liquide bouillant à 195°, ne donnant pas d'acide camphorique

par l'acide nitrique, ni d'acide camphocarbonique sous l'influence du sodium et de l'acide carbonique. Traité par le persulfure de phosphore, il fournit du cymène.

R. Wright est arrivé aux mêmes conclusions, et il a obtenu par cette dernière réaction du thiocymol, identique avec celui que Flesch a retiré du camphre.

L'huile volatile contenue dans la fève Pichurim (Lauracées) paraît posséder une composition analogue à celle de l'essence de camomille; elle renferme un terpène qui bout au voisinage de 150°, une huile incolore bouillant à 190-200°. et une huile brune qui passe de 265 à 270°. (Muller.)

VI

Camphre de Menthe pouliot.

D'après Kane, l'essence de menthe pouliot, *Mentha puligium* (Labiées), contient un camphre liquide, $C^{20}H^{16}O^2$, bouillant à 187-188°, ayant pour densité 0,9255[1].

VII

Myristicol.

L'essence de muscade fournit à la distillation fractionnée plusieurs produits:

1° Un carbure, $C^{20}H^{16}$, bouillant à 163-164°, le *myristicène;*

2° Un terpène, $C^{20}H^{10}$, bouillant à 175-179°, contenant un peu de cymène;

3° Un composé oxygéné, le *myristicol;*

4° Un liquide plus oxygéné, qui bout à 260-290°;

5° Une matière résineuse, ne distillant pas encore à 300°.

Le *myristicol* bout à 212-218°; soumis à l'action prolongée de la chaleur, il se polymérise et prend un aspect résineux.

Les agents déshydratants le transforment en cymène. Le perchlorure de phosphore le change en un chlorure,

$$C^{20}H^{15}Cl,$$

qui se dédouble aisément, même par l'ébullition seule, en acide chlorhydrique et en cymène. (Wright.)

1. Liebig's *Annalen der Chemie und Pharm.*, t. XXXII, p. 286.

VIII

Camphre du Pulegium micranthum.

Le *Pulegium micranthum*, labiée que l'on rencontre dans les steppes de la Russie méridionale, donne à la distillation avec l'eau une essence qui contient un camphre liquide bouillant à 270°, ayant pour densité 0,932 à 17°, très soluble dans l'alcool et dans l'éther ; elle absorbe lentement l'oxygène de l'air et se combine au gaz ammoniac.

Oxydée par l'acide nitrique ou l'acide chromique, cette matière camphrée fournit de l'acide acétique. Attaquée par la potasse caustique, elle engendre à la fois de l'acide acétique et de l'acide valérianique; avec le chlorure de chaux, il y a production de chloroforme. (Butlerow.)

IX

Camphre de Tanaisie.

D'après Bruylands, l'essence de tanaisie renferme au moins trois produits : un terpène, un alcool campholique et un camphre liquide.

Pour isoler ce dernier, on ajoute à l'essence son volume d'une dissolution concentrée de bisulfite de sodium et un volume double d'alcool, ce qui détermine la précipitation d'une notable quantité de cristaux, quantité qui s'accroît par l'addition de deux volumes d'éther. On met l'aldéhyde en liberté par les alcalis ou les acides.

Le camphre de Tanaisie est un liquide huileux qui est encore liquide à — 15°. Il bout à 195-196° ; sa densité à 4° est égale à 0,918.

L'amalgame de sodium le transforme en alcool campholique, $C^{20}H^{18}O^{2}$; l'acide nitrique, en acide camphorique ; l'acide chromique en acides acétique et propionique.

Il réduit le nitrate d'argent, avec formation d'un miroir métallique.

L'iode, le sulfure de phosphore, l'anhydride phosphorique, déterminent sa déshydratation et la formation de cymène.

Avec le perchlorure de phosphore, on peut obtenir successivement les trois dérivés suivants :

$$C^{20}H^{16}Cl^{2} ; C^{20}H^{15}Cl ; C^{20}H^{14}.$$

Le *sulfite* est sous forme de cristaux brillants, insolubles dans l'éther et la benzine, reproduisant aisément les générateurs sous l'influence des acides étendus.

Les corps qui précèdent répondent à la formule $C^{20}H^{16}O^{2}$ ou à une formule multiple; ils sont donc isomériques ou polymériques avec le camphre des Laurinées ; mais on a pu remarquer que leur histoire est encore très incomplète.

On a encore donné le nom de *camphres* à quelques corps qui répondent à la formule $C^{30}H^{26}O^4$, comme les matières cristallines contenues dans le cèdre, le cubèbe, le patchouli, mais ce sont des corps qui appartiennent aux carbures $C^{30}H^{24}$, alors que les camphres véritables dérivent des camphènes.

Transformation des camphres en camphènes : synthèse des camphres.

Les relations qui existent entre l'essence de térébenthine et le camphre ordinaire ont été établies par les expériences de Dumas, dès l'année 1832 ; mais la transformation du térébenthène en camphre véritable n'a été réalisée que plus tard par M. Berthelot, à la suite d'une série de recherches synthétiques, savoir :

1° Synthèse du camphre de Bornéo au moyen du camphre ordinaire :

$$C^{20}H^{16}O^2 + H^2 = C^{20}H^{18}O^2.$$

2° Découverte de la fonction alcoolique du camphre de Bornéo et préparation de ses éthers, notamment de l'éther chlorhydrique ;

$$C^{20}H^{18}O^2 + HCl = H^2O^2 + C^{20}H^{16}(HCl),$$

dérivé éthéré qui offre la composition, l'aspect et la plupart des propriétés du monochlorhydrate cristallisé du térébenthène.

3° Transformation de ce chlorhydrate en carbure cristallisé ou *camphène*, lequel peut reproduire son générateur par fixation d'acide chlorhydrique, y compris le pouvoir rotatoire.

4° Synthèse du camphre par l'oxydation du camphène.

Pour transformer le camphre des Laurinées en camphène, Riban change d'abord ce corps en bornéol par le procédé de Baubigny, chauffe ce bornéol à 100° avec l'acide chlorhydrique fumant, ce qui fournit un éther $C^{20}H^{16}(HCl)$, dénué de pouvoir rotatoire, saponifie ensuite cet éther en tubes scellés par un excès de potasse alcoolique, à la température de 180°; une affusion d'eau précipite ensuite un camphène, le *bornéocamphène*, corps dépourvu de pouvoir rotatoire, fusible à 42°, bouillant à 157°, donnant avec l'acide chlorhydrique un monochlorhydrate cristallisé, qui fond à 147° dans une atmosphère d'acide chlorhydrique.

La série des transformations effectuées par Riban pour arriver à ce résultat est donc la suivante :

$$1° \quad C^{20}H^{16}O^2 + H^2 = C^{20}H^{18}O^2.$$

$$2° \quad C^{20}H^{18}O^2 + HCl = C^{20}H^{16}HCl + H^2O^2.$$

$$3° \quad C^{20}H^{16}HCl + KHO^2 = C^{20}H^{16} + HCl + H^2O^2.$$

De Montgolfier a suivi une autre marche. Il enlève le chlore par le sodium au chlorure qui résulte de l'action du perchlorure de phosphore sur le camphre :

$$C^{20}H^{16}O^2 + PhCl^5 = C^{20}H^{16}Cl^2 + PhCl^3O^2.$$

$$C^{20}H^{16}Cl^2 + Na^2 = C^{20}H^{16} + 2NaCl.$$

A cet effet, on fond le chlorure dans une cornue, on ajoute le métal et on chauffe légèrement: une vive réaction s'établit et le camphène passe à la distillation, accompagné d'un peu de cymène.

Distillé sur sodium et fractionné, ce camphène fond à 57-59°, donne avec l'acide chlorhydrique un chlorhydrate fusible à 147° et possède un pouvoir rotatoire dextrogyre,

$$[\alpha]_D = +44^\circ 13'.$$

Il est donc isomère avec le bornéocamphène, avec les camphènes inactifs et avec le térécamphène lévogyre que l'on retire du chlorhydrate de térébenthène au moyen du stéarate de soude.

Dès l'année 1858, M. Berthelot a pu fixer deux équivalents d'oxygène sur le térécamphène, au moyen du noir de platine; mais le rendement était trop faible pour examiner la nature de ce camphre de synthèse.

En 1869, M. Berthelot a réalisé cette oxydation au moyen de l'acide chromique pur sur le camphène inactif, le térécamphène et l'austrocamphène.

En 1874, Riban a soumis à un nouvel examen les camphres obtenus par l'oxydation des camphènes, notamment celui qui dérive du térécamphène. Il oxyde ce dernier corps, dérivé de l'essence de térébenthine française, au moyen du bichromate de potassium et de l'acide sulfurique étendu d'eau (Voy. Carbures d'hydrogène, t. I, p. 719).

Ainsi obtenu, ce camphre artificiel possède l'aspect et l'odeur du camphre des Laurinées. Il fond à 172° et possède un pouvoir rotatoire lévogyre :

$$[\alpha]_D = -13^\circ 7',$$

pouvoir inverse de celui du camphre ordinaire et de même sens que celui de la matricaire, mais d'une intensité moindre. Oxydé par l'acide nitrique, il fournit un acide camphorique qui fond à 197-198° et dont le pouvoir rotatoire est lévogyre :

$$[\alpha]_D = -6^\circ 5'.$$

En comparant le pouvoir rotatoire de ce camphre artificiel et de ses dérivés avec ceux du camphre ordinaire et de ses dérivés, on arrive à cette conclusion que ces deux corps sont isomériques et non identiques :

Camphres.	Camphènes.	Acides camphoriques.
$+43^\circ$	$+44^\circ 13'$	$+48^\circ 12'$
$-53^\circ 48'$	$-13^\circ 36'$	$-6^\circ 50'$.

Ainsi, tandis que dans le cas du camphre ordinaire, le pouvoir rotatoire ne varie que très peu en passant du camphre ordinaire au camphène et s'élève notablement avec l'acide camphorique, les produits dérivés du térébenthène suivent une marche tout à fait différente; en outre, l'acide camphorique du camphre synthétique fond à 10 à 12° au-dessus de l'acide camphorique ordinaire.

Pour obtenir le véritable camphre des Laurinées, il faudra donc prendre pour point de départ un camphène dextrogyre, probablement celui qui a été isolé par de Montgolfier.

En traitant l'essence de térébenthine par l'acide sulfurique concentré, Armstrong

et Tilden ont obtenu un térébène duquel on peut retirer par fractionnement un camphène inactif, fusible vers 50°. Oxydé par l'acide chromique, ce camphène fournit un camphre de synthèse présentant la plus grande ressemblance avec le camphre ordinaire, mais dépourvu de pouvoir rotatoire. Il donne avec l'acide nitrique un acide camphorique fusible à 202°, dont l'anhydride fond à 223° et régénère un acide fusible au-dessus de 200°. Il est donc isomérique avec le camphre des Laurinées et avec le camphre artificiel de Riban.

APPENDICE

A côté des camphres viennent se placer quelques principes immédiats qui ont reçu le nom de *camphres :* le camphre de cèdre, le camphre de cubèbe, le camphre de patchouli, le camphre de matico.

I

Camphre de Cèdre.

$$\text{Form.} \begin{cases} \text{Équiv.} \ldots & C^{30}H^{26}O^{2} \\ \text{Atom.} \ldots & C^{15}H^{16}O. \end{cases}$$

Constitue la partie solide de l'essence de cèdre, la partie liquide étant formée par un carbure d'hydrogène, le *cédrène*, ayant pour formule $C^{30}H^{24}$.

Lorsqu'on distille l'essence de cèdre, l'ébullition commence vers 150° et s'élève graduellement jusqu'à 300°. Le produit de la distillation étant essoré pour séparer la plus grande partie du carbure, le résidu est ensuite précipité par plusieurs cristallisations dans l'alcool.

Le camphre de cèdre se présente sous la forme d'une belle masse cristalline, douée d'un éclat remarquable ; son odeur est aromatique, caractéristique. Il fond à 74° et bout à 282° ; sa densité de vapeur a été trouvée égale 8,4 (théorie : 8,2).

Il est à peine soluble dans l'eau, très soluble dans l'alcool, surtout à chaud, véhicule qui l'abandonne par le refroidissement en aiguilles brillantes et soyeuses. (Walter.)

L'anhydride phosphorique le dédouble en cédrène et en eau :

$$C^{30}H^{26}O^{2} = H^{2}O^{2} + C^{30}H^{24}.$$

II

Camphre de Cubèbe.

Form. { Équiv. . . . $C^{30}H^{26}O^{2}$
Atom . . . . $C^{15}H^{26}O$.

Distillée avec de l'eau, le poivre cubèbe (*Piper cubeba*), laisse passer à la distillation une huile essentielle qui a été signalée en premier lieu par Vauquelin, puis par Terchemacher et Brooke. La partie solide de cette essence, qui constitue le camphre de cubèbe, a été préparée à l'état de pureté au moyen de cristallisations répétées dans l'alcool par Müller, dès l'année 1832 : elle a été étudiée ensuite par Winckler et Schmidt) [1].

Le camphre de cubèbe se sépare lentement de l'essence sous forme de cristaux qui appartiennent au système rhomboïdal (Brooke, Kobel). Il est incolore, brillant, presque transparent, un peu mou, facile à pulvériser; il possède l'odeur caractéristique du cubèbe; sa saveur est fraîche et camphrée.

Il est insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool et dans l'éther, l'essence de térébenthène, les huiles grasses et volatiles, la ligroïne, le chloroforme, le sulfure de carbone.

Il fond à 65° (Schmidt), 68-69° (Winkler) et bout sans décomposition à 148° (Schmidt). Il se sublime, quoique plus difficilement que le camphre ordinaire. Il dévie à gauche le plus de polarisation de la lumière polarisée.

Avec l'acide nitrique, il dégage des vapeurs rutilantes et se résinifie. L'acide sulfurique lui enlève de l'eau et le change en un carbure $C^{30}H^{24}$.

III

Camphre de Patchouli.

Formules { Équiv. . . . $C^{30}H^{26}O^{2}$
Atom. . . . $C^{15}H^{26}O$.

Abandonnée à elle-même, l'essence de patchouli laisse déposer un corps cristallin, qui est connu en pharmacie sous le nom de *camphre de patchouli.*

Cette matière camphrée cristallise en prismes hexagonaux pyramidés; elle cristallise par fusion en aiguilles terminées par des pyramides. Ces cristaux sont dénués de pouvoir rotatoire, mais leur soluté alcoolique est lévogyre :

$$[\alpha]_D = -118°.$$

1. Schmidt, *Société chimique*, t. XIV, p. 350.

Le pouvoir rotatoire diminue avec la dilution.

Le camphre de patchouli fond à 55° (Gal), à 59° (de Montgolfier), bout régulièrement à 296° (Gal). Sa densité, prise à 405, est égale à 1,051.

Il est insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool et dans l'éther.

Son soluté alcoolique, en présence de l'acide chlorhydrique se dédouble en eau et en carbure $C^{30}H^{24}$. L'acide acétique cristallisable produit à chaud le même dédoublement, et le même effet est obtenu à froid par l'anhydride acétique. Il en résulte un carbure d'hydrogène lévogyre, le *patchoulène*, qui a pour densité 0,946 à zéro et qui bout à 252-255°, sous la pression de 743 millimètres. (De Montgolfier.)

IV

Camphre de Lédon.

Formules { Équiv. . . . $C^{30}H^{14}O^{4}$
Atom . . . . $C^{25}H^{14}O^{2}$.

L'étude de ce corps a été reprise en 1882 par Collan et Hjelt. On le retire du *lédon* (*Ledum palustre*), qui croît en abondance dans les marais de la Finlande, par distillation avec de l'eau.

Les cristaux, qui se déposent dans l'huile essentielle, sont à peu près sans odeur lorsqu'on les purifie par cristallisation dans l'alcool. Ils fondent à 101° et se subliment en longues aiguilles; leur densité de vapeur a été trouvée égale à 12,33 (Théorie, 13,02).

Ce corps ne paraît, du reste, présenter aucune analogie avec les camphres proprement dits.

V

Camphre de Matico.

Formules { Équiv. . . . $C^{24}H^{20}O^{2}$.
Atom . . . . $C^{12}H^{20}O$.

Les feuilles de matico (*Piper angustifolium*) fournissent environ 2,7 pour 100 d'une huile éthérée qui passe à la distillation vers 200°. Le résidu de la distillation laisse déposer des cristaux de camphre de matico, signalés pour la première fois en 1874 par Flückiger. Ces cristaux, qui appartiennent au système hexagonal, sont faiblement biréfrigents et lévogyres; mais Hintze attribue cette dernière propriété à une impureté.

Les échantillons fournis par Flückiger à Kügler possédaient l'odeur et la saveur des feuilles de matico, mais ils perdaient ces caractères par la purification. Après plusieurs cristallisations, afin d'éliminer une matière résineuse jaune restant dans les eaux mères, le point de fusion, primitivement compris entre 89 et 103°, se fixait invariablement à 94°.

A la manière du camphre ordinaire, le camphre de matico exécute sur l'eau des mouvements giratoires. Il se dissout aisément dans l'alcool, l'éther, le chloroforme, la benzine, la ligroïne.

Il est inattaquable par la potasse aqueuse. Au contact du gaz chlorhydrique sec ou de l'acide sulfurique concentré, il donne une coloration violet foncé, qui vire au bleu et devient finalement verte. Lorsqu'on reprend par l'éther le produit de la réaction, on obtient des cristaux bruns, qui présentent une fluorescence verte et qui possèdent une odeur éthérée spéciale. Le mélange nitro-sulfurique produit une coloration jaune, puis violette et enfin d'un bleu magnifique.

La densité de vapeur n'a pu être déterminée, car, sous l'influence de la chaleur, le camphre se sublime en aiguilles blanches, accompagnées de gouttelettes huileuses qui sont un indice de la décomposition partielle de la substance.

Le corps, desséché à 60°, donne à l'analyse des chiffres qui conduisent à la formule $C^{24}H^{20}O^{2}$, ce qui en fait un deuxième homologue supérieur du camphre ordinaire; peut-être le camphre de matico n'est-il qu'un dérivé éthylique $C^{4}H^{4}(C^{20}H^{16}O^{2})$ ou un dérivé diméthylique $C^{2}H^{2}[C^{2}H^{2}(C^{20}H^{16}O^{2})]$.

BIBLIOGRAPHIE

Armstrong et Matthews — Sur les dérivés bromés du camphre, Soc. ch., t. XXX, p. 461.

Armstrong et Millet. — Recherches sur le camphre, Soc. ch., t. XLII, p. 529.

Armstrong et Easkell. — Action de l'iode sur le camphre, Soc. ch., t. XXX, p. 461.

Arndtsen. — Pouvoir rotatoire du camphre, Ann. Phys. et Ch., t. LIV, p. 417; 3e série.

Ballo. — Oxydation du chlorure du camphre, Soc. ch., t. XXXII, p. 586.

— — Sur une propriété du camphre, Journ. Ph. et Ch., t. IV, p. 379; 5e série.

Baubigny. — Dérivés du camphre, Journ. Ph. et Ch., t. IV, p. 203; 4e série; et Ann. Ch. et Ph., t. XIX, p. 221, 4e série. — Action du sodium. de l'acide carbonique et des iodures alcooliques.

Bechlinger. — Préparation du camphre. Journ. Ph. et Ch. t. XVI, p. 513; 4e série.

Beilstein et Kupffer. — Sur l'essence d'absinthe, Soc. ch., t. XXI, p. 229.

Berthelot. — Camphre et potasse caustique, Ann. Phys. et Ch., t. LVI, p. 79; 3e série.

— — Synthèse du camphre par l'oxydation des camphènes, Journ. Ph. et Ch., t. XXII, p. 88; 4e série.

— — Action de la chaleur sur le camphre, Ann. Phys. et Ch., t. XVI, p. 165; 4e série.

— — Transformation du camphène en camphre. Ann. Phys. et Ch, t. XIX, p. 427; 4e série.

— — Sur une nouvelle classe de composés organiques, *les Carbonyles*, et sur la véritable fonction du camphre, Ann. Phys. et Ch, t. VI, p. 460, 5e série; et C. R., t. LXXIX, p. 1093.

Berthelot et Buignet. — Sur le camphre de succin, Journ. Ph. et Ch., t. XXXVIII. p. 19; 3e série.

Bineau. — Note sur les composés du camphre, C. R., t, IX, p. 184; Ann. Phys. et Ch., t. XXIV, p. 326; 3e série.

Biot. — Sur les effets mécaniques de la vaporisation du camphre, C. R., t. XII, p. 621, 625, 667, 673.

— — Pouvoir rotatoire du camphre, Ann. Phys. et Ch., t. XXXVI, p. 501; 3e série.

Boisgiraud et Joly. — Recherches sur les mouvements du camphre et de quelques autres corps placés à la surface de l'eau, C. R., t. XII, p. 690; et t. XIV, p. 548.

Bouillon-Lagrange. — Mémoire sur le camphre et l'acide camphorique, Ann. Phys. et Ch., t. XXIII, p. 153; 1797.

Boullay. — Sur une production artificielle du camphre, annoncée par Kind, Ann. de Ch., t. LI, p. 270; An XII.

Boussingault. — Sur le subérone, Journ. de Ch. médicale, mai 1836; et Ann. der Chem. und Pharm., t. XIX, p. 308.

Bruylands. — Essences de tanaisie et de valériane, Soc. ch., t. XXXI, p. 88.

Cadet. — Sur une propriété de l'eau camphrée, Ann. Chim., t. LXII, 1807.

CARRADORI. — Mouvements du camphre sur l'eau, Ann. Chim., t. XXXVII, p. 38, an X; et t. XLVIII, p. 197.
CAZENEUVE. — Combinaison particulière du camphre avec l'aldéhyde, Soc. ch., t. XXXVI, p. 650.
— — Sur la chloruration du camphre : camphre dichloré, Soc. ch. t. XXXVII, p. 454.
— — Isomérie du camphre dichloré, Soc. ch., t. XXXVIII, p. 8.
— — Sur un nouveau camphre monochloré, Soc. ch., t. XXXVIII, p. 9.
— — Sur un cas d'isomérie du camphre monochloré, Soc. ch., t. XXXIX, p. 116.
— — Sur quelques propriétés du camphre monochloré normal, Soc. ch., t. XXXIX, 501. — Action de l'acide nitrique fumant. p. 503, camphre chloronitré.
— — Sur un cas d'isomérie du camphre chloronitré. Soc. ch., t. XLI, p. 285.
— — Sur le camphre bromonitré, Soc. ch., t. XLII, p. 69.
CHAUTARD. — Sur le camphre de matricaire, Journ. Ph. et Ch., t. XLIV, p. 3e série.
— — Action de l'acide sulfurique sur le camphre du Japon, C. R., t. XLIV, p. 66.
CHEVREUL. — Action de l'acide sulfurique sur le camphre, Ann. Chim., t. LXXIII, p. 167; 1810.
CLOËZ. — Étude chimique de l'Eucalyptol, Soc. ch., t. XIV, p. 328.
CLÉMANDOT. — Raffinage du camphre, Journ. Pharm. et Ch., t. III, p. 321.
CLIN. — Camphre monobromé cristallisé, Journ. Ph. et Ch., t. XXII, p. 358; 4e série.
COLLAN ET HJELT, — Sur le camphre de lédon, Soc. ch., t. XXXIX, p. 496.
DAVY. — Action du camphre sur un fil de patine rougi, Ann. Phys. et Ch., t. VIII, p. 443; 2e série.
DALE ET SCHORLEMMER. — Sur le subérone, Soc. ch., t. XXII, p. 516.
DELALANDE. — Action de la potasse sur le camphre, Ann. Phys. et Ch., t. I, p. 120; 3e série.
DESCLOIZEAUX. — Forme cristalline et propriétés optiques du camphre, C. R., t. XLVIII, p. 1064; et Ann. Pys. et Ch., t. LVI, p. 219; 3e série.
DESSAIGNES ET CHAUTARD. — Camphre du *Matricaria parthenium*, Journ. Ph., t. XII, p. 241; 3e série.
DESVAUX. — Genre Camphre et ses caractères, Journ. Ph. et Ch., t. II, p. 459.
DŒPPING. — Sur le camphre, Journ. Ph. et Ch., t. VI, p. 168; 3e série.
DUMAS. — Camphre et essences, Journ. Pharm. et Ch., t. XIX, p. 31; et Ann. Phys. et Ch., t. L, p. 232.
DUMAS ET STAS. — Analyse du camphre, Ann. Phys. et Ch., t. I, p. 48; 3e série.
DUROCHET. — Recherches sur les mouvements que présente le camphre placé à la surface de l'eau, C. R., t. XII, p. 2, 29, 126, 598.
FAUST ET HOMEYER. — Sur l'essence d'eucalyptol, Soc. ch., t. XXII, p. 85; t. XXIV, p. 33.
FENERLY. — Empoisonnement par le camphre, Journ. Pharm. et Ch., t. XXXV, p. 381; 3e série.
FERBER. — Procédé des Hollandais pour raffiner le camphre, Journ. Pharm. et Ch., t. I, p. 136 et 139.
FITTIG, KOLBRICH ET JILKE. — Décomposition du camphre par le chlorure de zinc fondu, Ann. Phys. et Ch., t. XIV, p. 470; 4e série.
FITTIG ET TOLLENS. — Sur la nature du camphre, Journ. Pharm. et Ch., t. XLVI, p. 310; 3e série.
FLUCKIGER. — Caractères différentiels du camphre du Driobalanops et du camphre des Laurinées, Journ. Pharm. et Ch., t. VII, p. 78; 4e série.
FLUCKIGER ET HAMBURY. — Camphres divers, Journ. Pharm. et Ch., t. XX, p. 321; 4e série.
FRÉMY. — Distillation du camphre avec la chaux, Ann. Phys. et Ch., t. LIX, p. 16; 2e série.

FRIGENT. — Cristallisation du camphre dans l'alcool, Journ. Phys., t. VI, p. 199-200.

GAL. — Sur un homologue du camphre de Bornéo, Journ. Ph. et Ch., t. IX, p. 422; 4e série.

GAULT. — Sur le camphre monobromé, Journ. Pharm. et Ch., t. XX, p. 435; 4e série.

GENSOUL. — Emploi du camphre dans la maladie de la vigne, C. R., t. XXXIII, p. 398.

GERHARDT. — Transformation de l'essence de valériane en camphres de Bornéo et du Japon, C. R., t. XIV, p. 832.

HALLER. — Dérivé iodé du camphre, Journ. Ph. et Ch., t. XXIX, p. 233; 4e série.

— — Camphre cyané, id. 234; cyanobromé, id. 235; acide dérivé du camphre, id. 223; et C. R., t. LXXXVII, p. 87, 695, 843 et 929.

HASSENFRATZ. — Pesanteur spécifique du camphre, Ann. Chim., t. XXVIII, p. 35; an VII.

HOUTOU-LABILLARDIÈRE. — Sur le camphre artificiel, Journ. Pharm., t. IV, p. 1.

HLASIWETZ ET GRABOWSKI. — Action de la potasse sur l'acide camphorique, Soc. ch., t. X, p. 289.

IMMENDORFF. — Transformation du camphre en bornéol, Journ. Pharm. et Ch., t. X, p. 58; 5e série.

JOHN. — Observations sur le camphre, Journ. Pharm., t. XII, p. 221.

JUNGFLEISCH. — Acide racémocamphorique, Soc. ch., t. XIX, p. 290 et 530.

KACHLER. — Combinaisons camphoriques, Soc. ch., t. XV, p. 279; t. XVI, p. 539; t. XVII, p. 419; t. XVIII, p. 509; t. XXI, p. 466. — Acide sulfocamphylique, t. XXI, p. 467; t. XXX, p. 461.

KACHLER ET SPITZER. — Sur deux camphres dibromés isomériques, obtenus au moyen du camphre monobromé, Soc. ch., t. XXXVIII, p. 250; t. XL, p. 548.

— — Action de l'acide nitrique sur l'oxycamphre dérivé du β-dibromocamphre, Soc. ch., t. XXXIX, p. 496; t. XL, p. 549.

— — Transformation du camphre en bornéol, Journ. Phys. et Ch., t. X, p. 58; 5e série.

— — Sur l'oxycamphre, dérivé du β-dibromocamphre, id., t. XL, p. 502.

— — Action du sodium sur le camphre, id., t. XL, p. 547.

KALLEN. — Hélénine et camphre d'aunée, Soc. ch., t. XXI, p. 514; t. XXVI, p. 411.

KÉKULÉ. — Constitution du camphre et sur quelques corps appartenant au groupe du camphre, Ann. Phys. et Ch., t. I, p. 549; 5e série.

KÉKULÉ ET FLEISCHER. — Oxycymène du camphre, Soc. ch., t. XX, p. 559.

KELLER. — Sur le camphre monobromé, Journ. Pharm., t. II, p. 337; 5e série.

KUGLER. — Sur le camphre de matico, Soc. ch., t. XLII, p. 529.

KUNSEMULLER. — Volatilité du camphre, Ann. de Chim., t. XXVI, p. 291; 1798.

LANDOLPH. — Action du fluorure de bore sur le camphre, Soc. ch., t. XXIX, p. 548.

LAURENT. — Mémoire sur le bromure de camphre, C. R., t. X, p. 531.

LIGHTFOOT. — Emploi du camphre comme réactif des corps gras, Soc. ch., t. CLXXIX; 1863.

LOIR. — Acide camphométhylique, Ann. Phys. et Ch., t. XXXVII, p. 196, et t. XXXVIII, p. 483.

LOWD ET ROTHER. — Pulvérisation du camphre, Journ. Pharm. et Ch., t. XVII, p. 87; 4e série.

MAISCH. — Sur le camphre monobromé, Soc. ch., t. XXI, p. 53.

MALIN. — Action du potassium sur le camphre, Journ. Pharm., t. VIII, p. 397; 4e série.

MARTINS. — Sur différentes espèces de camphre, Journ. Pharm. et Ch., t. XXIII, p. 472; 5e série.

MATTEUCCI. — Sur les mouvements rotatoires du camphre, Journ. Pharm., t. XX, p. 35; et Ann. Phys. et Ch., t. LIII, p. 216; 1833.

MEYER. — Constitution du camphre, Soc. ch., t. XIV, p. 61.

MEYER ET SCHMIEDEBERG. — Sur les produits excrétés à la suite de l'ingestion du camphre, Journ. Pharm. et Ch., t. III, p. 355; 5e série; et Soc. ch., t. XXXV, p. 82.

MENKE ET JACKSON. — Transformation du camphre en bornéol, Journ. Phys. et Ch., t. X, p. 58; 5e série.

MOESSMER. — Essence de Galbanum, Rép. de Ch. pure, p. 462; 1861.

MONTGOLFIER. — Sur les isomères et les dérivés du camphre, Ann. Phys. et Ch., t. XIV, p. 5; 5e série.

— — Sur les camphres monobromé et bibromé, Journ. Pharm., t. XXI, p. 397; 4e série; et Ann. Phys. et Ch., p. 109, *loc. cit.*

— — Sur les produits d'oxydation du camphre, C. R., t. LXXXV, p. 961.

— — Camphre de patchouli, Journ. Pharm. et Ch., t. XXV, p. 113; 4e série.

— — Sur un nouveau mode de transformation du camphre en camphène, C. R., t. LXXXV, p. 286.

MORREN. — Recherches concernant la manière dont se déposent les vapeurs de camphre sur les parois des vases transparents, qui ne reçoivent la lumière que d'un seul côté, C. R., t. XII, p. 221.

MULLER. — Sur le camphre de cubèbe, Journ. Ph., t. XVIII, p. 538; 1832.

OPPENHEIM. — Sur le camphre de menthe, Journ. Pharm. et Ch., t. XL, p. 295; 3e série.

— — Synthèse du camphre, Journ. Pharm. et Ch., t. XVI, p. 393; 4e série.

PELOUZE. — Production artificielle du camphre vrai, C. R., t. XI, p. 365.

PERKIN. — Dérivé bromé du camphre, Journ. Pharm. et Ch., t. V, p. 153; 4e série; et Soc. ch., t. VI, p. 155.

PERROT. — Sur un camphre isomère, C. R., t. XLVII, p. 350.

PFAUNDLER. — Action du perchlorure de phosphore sur le camphre, Rép. de ch. pure, t. III, p. 23; 1861.

PLANCHE. — Sur la préparation d'une eau éthérée camphrée, Bull. de Pharm., t. III, p. 74; 1811.

— — Division du camphre; action de l'amidon, Journ. Pharm., t. I, p. 451.

— — États apparents dans lesquels entre le camphre, Journ. Pharm., t. XXIV, p. 224.

PLOWMANN. — Sur le camphre de Chine, Journ. Pharm., t. XIX, p. 400; 4e série.

POTT. — Transformation du camphre en cymène, Journ. Pharm. et Ch., t. X, p. 7; 4e série.

PRÉVOST. — Sur les émanations des corps odorants, Ann. Ch., t. XXI, p. 254; 1797.

— — Mouvements du camphre sur l'eau et le mercure, Ann. Ch., t. XL, p. 9; an X.

PROUST. — Sur le camphre des Labiées, Ann. Ch., t. IV, p. 179; 1796.

PULITI ET SCHIFF. — Sur les camphres chloré et chloronitré, Soc. ch., t. XLI, p. 90.

RIBAN. — Sur la transformation du camphre des Laurinées en camphènes, et réciproquement, des camphènes en camphre, C. R., t. LXXX, p. 1381; Journ. de Ph. et de Ch., t. XXII, p. 85; et Soc. ch., t. XXIV, p. 17.

ROCHLEDER. — Sur le camphre artificiel, Journ. Pharm., t. III, p. 159; 3e série.

ROMMIER. — Sur la formation des phénols dans le traitement du camphre par le chlorure de zinc, C. R., t. LXVIII, p. 930; et Soc. ch., t. XII, p. 383.

ROUELLE. Sur la présence du camphre dans la cannelle de Ceylan, d'après Albert Seba, Bull. de Pharm., t. IV, p. 195, 199; 1814

ROYÈRE. — Dérivés bromés du camphre, Soc. ch., t. XXXVIII, p. 580.

SAUSSURE (TH. DE). — Analyse et propriétés du camphre, Journ. Pharm., t. VI, p. 461; Ann. Phys. et Ch., t. XIII, p. 275; 1820.

SCHAER ET WYSS. — Sur le camphre du cubèbe, Journ. Ph. et Ch., t. XXI, p. 526; 4e série.

SCHIFFER (R.). — Camphre amidé, nitré et bromonitré; action du chlorure de zinc, Soc. ch., t. XXXVI, p. 36.

— — Dérivés azotés du camphre, Soc. ch., t. XXXVII, p. 142.

SCHLEBUSCH. — Dérivé nitré et dérivé sulfuré du camphre, Soc. ch., t. XIV, p. 417.

SCHMIEDERBERG. — Transformation du camphre dans l'organisme, Journ. Pharm. et Ch., t. III, p. 449; 5e série.

SCHWANERT. — Sur le camphrène, Soc. ch., p. 205; 1863.

— — Action de l'acide azotique sur le camphre, les essences et les résines : acide camphorésinique, Soc. ch., t. II, p. 52.

SCHWARTZ. — Purification du camphre, Soc. ch., p. 179; 1853. — Camphre dibromé, t. XXXIX, p. 140.

SILVA. — Action de quelques alcools iodés sur le camphre, Soc. ch., t. XXIII, p. 250.

SIMES. — Camphre comprimé, Journ. Pharm. et Ch., t. XXVI, p. 186; 4e série.

SMITH BARTON. — Action du camphre sur les végétaux, Ann. Chim., t. XXIII, p. 63; 1797.

SOULEZ. — Camphre phéniqué, Journ. Pharm., t. XXV, p. 32; 4e série.

SPICA. — Sur le cymène du camphre, Soc. ch., t. XL, p. 319.

SPITZER. — Sur les camphres chlorés, Soc. ch., t. XXXVI, p. 35.

STRATINGH. — Action du platine spongieux sur le camphre, Journ. Ph., t. IX, p. 195.

SWARTS. — Sur les dérivés bromés du camphre, Soc. ch., t. VII, p. 498.

— — Dérivés bromés des camphres, Soc. ch., t. XXXVIII, p. 580.

— — Contributions à l'étude de l'isomérie du camphre dibromé, Soc. ch., t. XXIX, p. 140.

THOMSON. — Analyse du camphre, Journ. Pharm., t. VI, p. 586.

TILDEN ET ARMSTRONG. — Synthèse d'un camphre inactif, Soc. ch., t. XXXIV, p. 159.

TILLEY. — Sur le subérone, Ann. der Chem. und Pharm., t. XXXIX, p. 166.

URE. — Composition du camphre, Ann. Phys. et Ch., t. XXIII, p. 389, 1823.

VIREY. — Rotation du camphre sur l'eau, Journ. Pharm., t. V, p. 237.

— — Sur un camphrier de Sumatra, donnant un camphre plus suave que le Laurier camphrier, Journ. Pharm., t. VII, p. 143.

— — Sur le camphre de Bornéo, Journ. Pharm., t. XVIII, p. 707.

VOGEL. — Sur la solubilité du camphre dans l'eau, Ann. Ch., t. LXVII, p. 216; 1808.

VRIESE. — Sur les camphres de Sumatra et de Bornéo, C. R., t. XLV, p. 659.

WALTER. — Essence de cèdre cristallisée, Ann. Phys. et Ch., t. I, p. 498; 3e série.

— — Acide sulfocamphorique, Ann. Phys. et Ch., t. IX, p. 177; 3e série.

WHEELER. — Camphre monochloré et oxycamphre, Soc. ch., t. X, p. 288.

WINCKLER. — Sur le camphre de cubèbe, Journ. de Ph., t. XX, p. 404; 1834.

WREDEN. — Acide bromocamphorique, Soc. ch., t. XIII, p. 367.

— — Acide camphorique et dérivés, Soc. ch., t. XV, p. 277; t. XVI, p. 154.

— — Acide amido-camphorique et mésacamphorique, Soc. ch., t. XVII, p. 128.

WRIGHT. — Isomères dans les carbures térébiques; myristicol, Soc. ch., t. XIX, p. 514.

QUATRIÈME PARTIE

QUINONS

CHAPITRE PREMIER

GÉNÉRALITÉS.

HISTORIQUE. — FORMATION. — PROPRIÉTÉS.

Historique.

Le composé qui sert de type à cette classe de corps, le *quinon*, $C^{12}H^{4}O^{4}$, a été découvert par Woskresensky, en 1832, parmi les produits de la distillation de l'acide quinique.

Quelques mois plus tard, Wöhler y fixa de l'hydrogène et le transforma en hydroquinon ; mais ce n'est que dix années après que Laurent fit connaître la véritable composition de ces deux corps.

La généralisation du mot *quinon*, c'est-à-dire la découverte d'un groupe de composés présentant avec certains phénols les mêmes relations que le quinon avec l'hydroquinon, n'a été faite qu'en 1848 par Graebe, à la suite de l'étude du naphtoquinon.

Depuis cette époque, l'histoire des quinons a été poursuivie par plusieurs chimistes, notamment par Graebe et Liebermann, Étard, Japp, Nietzki, Perkin, Schultz, Spica, Zincke, etc. Cette étude a été féconde en applications, car elle a mis en évidence les relations qui existent entre les quinons et certaines matières colorantes, ce qui a mis sur la voie pour effectuer la synthèse de ces dernières. Cependant l'histoire de ce nouveau groupe de corps présente de nombreuses lacunes et ce sujet réclame encore de nouvelles recherches.

Graebe a envisagé les quinons comme formés par la substitution de l'oxygène à

l'hydrogène, à atomes égaux, c'est-à-dire à volumes gazeux égaux dans la même molécule d'un carbure aromatique. Pour lui, les quinons dérivent par oxydation des carbures à noyaux benziniques, comme la benzine, le toluène, le cymène, la naphtaline, l'anthracène, etc., les deux atomes d'oxygène formant un groupe bivalent

$$-O-O-$$

susceptible de se substituer à H^2 dans un carbure incomplet. Dès lors la formule atomique du quinon serait la suivante :

$$C^6H^4O^2 = C^6H^4 \left\langle \begin{matrix} O \\ | \\ O \end{matrix} \right.$$

et celle de l'hydroquinon

$$C^6H^6O^2 = C^6H^2 \left\langle \begin{matrix} OH \\ OH \end{matrix} \right.$$

Mais cette hypothèse, à savoir que les deux atomes d'oxygène échangent chacun une atomicité pour former un composé dans lequel toutes les atomicités sont satisfaites, paraît contredite par des faits qui ont été mis en lumière postérieurement aux conceptions spéculatives de Graebe.

En effet, on obtient l'hydroquinon en dédoublant à l'ébullition le sulfate du γ-diazophénol par l'acide sulfurique étendu, ce qui conduit à la formule atomique

$$C^6H^4 \left\langle \begin{matrix} OH\ (1) \\ OH\ (4) \end{matrix} \right.$$

S'il en est ainsi, le quinon

$$C^6H^4 \left\langle \begin{matrix} O\ (1) \\ O\ (4) \end{matrix} \right.$$

constitue un noyau benzinique dans lequel se trouvent deux groupes (CO) qui ne sont pas voisins, puisqu'ils sont dans la position *para*. C'est donc un corps *incomplet*, comme le veut sa fonction aldéhydique, et comme l'indique la formule (1) :

(1)

```
        O-                    OH
        C                     C
   HC /   \ CH           HC /   \ HC
   HC \   / CH           HC \   / CH
        C                     C
        O-                    OH
     Quinon.            Hydroquinon.
```

D'autre part, l'*ortho* et le *métacrésol*, attaqués par un mélange d'acide chlorhydrique et de chlorate de potassium, se transforment en toluquinons chlorés, tandis que le *paracrésol* n'engendre pas de quinon dans ces conditions. On admet donc

maintenant, dans la théorie atomique, que dans les deux premiers composés les deux groupes (CO), formés par oxydation, se trouvent dans la position *para*.

En un mot, pour les atomistes, les véritables quinons sont ceux qui ont un noyau benzinique constitué par deux groupes carbonyles en position *para*, et par quatre groupes CH ou CR, R étant un résidu monovalent quelconque.

Mais il existe d'autres composés dans lesquels les deux groupes (CO) ne sont pas en position *para* et servent d'intermédiaires aux noyaux benziniques : tel est le cas de l'anthraquinon.

Si l'on admet pour l'anthracène la formule atomique

$$C^{14}H^{10} = C^6H^4 \langle {}^{CH}_{CH} \rangle C^6H^4,$$

le quinon anthracénique, qui en dérive par oxydation, aura pour formule

$$C^6H^4 \langle {}^{CO}_{CO} \rangle C^6H^4,$$

corps que l'hydrogène naissant transformera en hydroanthroquinon,

$$C^6H^4 \langle {}^{C(OH)}_{C(OH)} \rangle C^6H^4.$$

Ces composés, renfermant deux groupes carbonyles voisins, jouent le rôle de diacétones et peuvent être considérés soit comme des *acétones doubles*, soit comme des *quinons acétoniques*.

De Sommaruga partage les quinons en trois classes :

1re *classe*. — *Quinons proprement dits*, dans lesquels deux atomes d'oxygène sont unis entre eux et à deux atomes de carbone (quinon ordinaire, naphtoquinon).

2e *classe*. — Dans la 2e classe, les deux atomes d'oxygène, soudés ou non entre eux, sont unis chacun à un atome de carbone,

$$\begin{matrix} -\,CO \\ -\,CO \end{matrix} \rangle \quad \text{ou} \quad \begin{matrix} -\,CO \\ | \\ -\,CO \end{matrix}$$

Dans le premier cas, le composé appartient en réalité à la 1re classe; dans le second, il constitue un *diacétone* (phénanthraquinon).

3e *classe*. — Les deux atomes d'oxygène sont unis individuellement à deux atomes de carbone, unis chacun par une atomicité à deux restes benzéniques (anthraquinon).

Laissant de côté ces considérations théoriques, purement spéculatives, nous envisagerons simplement les quinons comme des corps incomplets, aldéhydiques, dérivant de phénols polyatomiques.

En effet, ils dérivent de certains phénols par élimination d'hydrogène :

Hydroquinon	$C^{12}H^6O^4$
Quinon.	$C^{12}H^6O^4 - H^2 = C^{12}H^4O^4$
. . . .	. . . .
Anthrahydroquinon	$C^{28}H^{10}O^4$
Anthraquinon.	$C^{28}H^{10}O^4 - H^2 = C^{28}H^8O^4$.

Inversement, par hydrogénation, les quinons régénèrent les phénols correspondants : double propriété qui sert de base à la définition générale des aldéhydes (1er Fascicule, page 2).

Ces deux réactions réciproques et fondamentales, jointes aux caractères spéciaux des dérivés de la série aromatique, définissent nettement les quinons, en dehors de toute hypothèse sur leur constitution.

Formation.

Les modes de préparation des quinons par analyse et par synthèse sont très divers et varient d'un produit à l'autre : le quinon ordinaire s'obtient en oxydant l'acide quinique ; l'anthraquinon, par l'oxydation de l'anthracène; le thymoquinon, en oxydant directement le thymol; le naphtoquinon prend naissance dans une réaction compliquée, etc. Néanmoins voici quelques procédés de préparation qui présentent un certain caractère de généralité :

1° Oxydation des phénols, avec élimination d'hydrogène :

$$\underbrace{C^{12}H^6O^4}_{\text{Hydroquinon}} + O^2 = H^2O^2 + \underbrace{C^{12}H^4O^4}_{\text{Quinon}}$$

Cette réaction n'a lieu que sur un nombre limité de phénols; mais l'action des agents chlorurants sur ces derniers fournit des quinons chlorés, réaction comparable à la transformation de l'alcool éthylique et chloral.

2° Substitution de deux équivalents d'hydrogène, soit quatre volumes, par un égal volume d'oxygène, soit quatre équivalents d'oxygène, dans les carbures à noyaux benziniques :

$$\underbrace{C^{28}H^{10}}_{\text{Anthracène}} - H^2 + O^4 = \underbrace{C^{28}H^8O^4}_{\text{Anthraquinon}}$$

$$\underbrace{C^{20}H^8}_{\text{Naphtaline}} - H^2 + O^4 = \underbrace{C^{20}H^6O^4}_{\text{Naphtoquinon}}$$

L'oxydation des carbures incomplets ne réussit guère qu'avec ceux qui sont susceptibles d'engendrer des quinons acétoniques, comme l'anthracène et le phénanthrène. Elle se réalise généralement au moyen d'acide chromique en solution acétique. On peut aussi attaquer le carbure au moyen de l'acide chlorochromique $Cr^2O^4Cl^2$:

$$C^{12}H^6 + 2Cr^2O^4Cl^2 = 2HCl + C^{12}H^4 2(Cr^2O^4Cl),$$

dernier corps qui se dédouble en présence de l'eau pour fournir du quinon :

$$C^{12}H^4 2(Cr^2O^4Cl) + H^2O^2 = 2HCl + 2Cr^2O^3 + C^{12}H^4O^4.$$

3° Oxydation de certains dérivés bisubstitués des carbures aromatiques (dérivés *para*), notamment des dérivés amidés et sulfoniques.

4° Oxydation des alcalis organiques, tirant leur origine de carbures incomplets. L'aniline, par exemple, engendre du quinon par oxydation.

5° Oxydation des dérivés chlorés ou bromés des carbures incomplets, ce qui fournit des quinons chlorés ou bromés.

C'est ainsi qu'en oxydant par l'acide nitrique le tétrachlorure de naphtaline, on obtient du quinon dichloré :

$$C^{20}H^{16}Cl^{2}.2HCl + 3O^{2} = 2HCl + H^{2}O^{2} + C^{20}H^{14}Cl^{2}O^{4}.$$

De même, la naphtaline hexachlorée, $C^{20}Cl^{6}H^{2}$, donne du naphtoquinon hexachloré :

$$C^{20}H^{2}Cl^{6} + 3O^{2} = H^{2}O^{2} + C^{20}Cl^{6}O^{4}.$$

Propriétés.

L'une des propriétés les plus caractéristiques des quinons, c'est de fixer de l'hydrogène pour fournir des hydroquinons, fixation qui se fait sous l'influence de la plupart des réducteurs, comme l'acide sulfureux, un mélange alcalin de potasse et de poudre de zinc, etc.

La plupart des hydroquinons sont tellement oxydables que le contact de l'air suffit parfois pour les ramener à l'état initial ; mais, dans certains cas, l'oxydation est incomplète, s'arrête à mi-chemin, et l'on observe la formation de produits généralement colorés, qui peuvent être envisagés comme des combinaisons moléculaires de quinons et d'hydroquinons, combinaisons auxquelles on donne le nom de *quinhydrons* :

$$\underbrace{C^{12}H^{6}O^{4}}_{\text{Hydroquinon}} + \underbrace{C^{12}H^{4}O^{4}}_{\text{Quinon}} = \underbrace{C^{24}H^{10}O^{8}}_{\text{Quinhydron.}}$$

D'ailleurs, ces corps prennent naissance par l'union directe des quinons et des hydroquinons.

Les quinons s'unissent aux hydracides, notamment aux acides chlorhydrique et bromhydrique, ce qui fournit des hydroquinons chlorés ou bromés :

$$C^{12}H^{4}O^{4} + 2HCl = C^{12}H^{6}O^{4} + Cl^{2} = C^{12}H^{5}ClO^{4} + HCl.$$

Les chlorures agissent, d'après Schultz, exactement de la même manière : il se forme un éther de l'hydroquinon correspondant chloré, et la réaction s'explique par la mise en liberté du chlore qui agit alors par substitution. On obtient ainsi généralement un dérivé monochloré, parfois un dérivé dichloré. Avec le bromure acétique, on observe la mise en liberté du brome.

En raison de leur caractère incomplet, les quinons s'unissent directement à l'ammoniaque et aux radicaux alcooliques des alcalis primaires et secondaires, pour engendrer des amido-dérivés. Par exemple avec l'aniline et le quinon, on a la réaction suivante :

$$3C^{6}H^{4}O^{4} + 2Az\left\{\begin{array}{l}C^{12}H^{5}\\H^{2}\end{array}\right. = 2C^{12}H^{6}O^{4} + C^{12}H^{2}(AzH.C^{12}H^{5})^{2}O^{4}.$$

Avec le sulfite de potassium, on obtient des produits d'addition qui représentent des acides sulfonés :

$$C^{20}H^{12}O^4 + S^2KHO^6 = C^{20}H^{12}O^4.S^2KHO^6.$$

Les quinons fournissent des dérivés de substitution chlorés et bromés avec une facilité plus grande que les phénols correspondants. Or, ces dérivés halogénés perdent aisément, sous l'influence des alcalis, les éléments des hydracides, qui sont remplacés par les éléments de l'eau, d'où résultent des corps jouant à la fois le rôle de quinon et celui de phénol.

Exemples :

$$\underbrace{C^{20}H^{11}BrO^4}_{\text{Bromothymoquinon}} + KHO^2 = KBr + \underbrace{C^{20}H^{10}O^4(H^2O)^2}_{\text{Oxythymoquinon.}}$$

$$\underbrace{C^{28}H^6Br^2O^4}_{\text{Anthraquinon dibromé}} + 2KHO^2 = 2KBr + \underbrace{C^{28}H^6O^4(H^2O^2)^2}_{\text{Alizarine.}}.$$

On arrive au même résultat en attaquant par les alcalis hydratés les dérivés sulfoniques des quinons.

Les corps oxygénés qui résultent de ces réactions, *les oxyquinons*, constituent généralement des matières colorantes.

Chauffés avec de la poudre de zinc, les quinons et les oxyquinons perdent leur oxygène et reproduisent les carbures générateurs : le naphtoquinon donne de la naphtaline ; l'anthraquinon et l'alizarine, de la naphtaline, etc. C'est cette réaction, étudiée par Graebe, qui a permis de rattacher l'alizarine à l'anthracène, et non à la naphtaline, comme on l'a cru pendant longtemps.

Plusieurs substances colorantes, naturelles ou artificielles, paraissent appartenir à la section des oxyquinons, comme la quinizarine, l'acide chrysophanique, etc.

Aux quinons et aux oxyquinons se rattachent, en dehors des composés bromés et chlorés, des dérivés sulfoconjugués, nitrés, amidés, phénylhydraziniques, etc.

C'est ainsi, d'après Zincke, que le quinon, le toluquinon, le thymoquinon réagissent énergiquement et avec effervescence sur une solution alcoolique de phénylhydrazine : l'eau précipite de la dissolution des produits résineux. Par contre, le β-naphtoquinon, le phénanthraquinon, l'α-oxynaphtoquinon, etc., fournissent des produits cristallisables. D'autres quinons, comme l'anthraquinon, ne forment pas de combinaison.

Parmi les quinons les plus importants, nous citerons les suivants :

Quinon	$C^{12}H^4O^4$
Toluquinon.	$C^{14}H^6O^4$
Thymoquinon.	$C^{20}H^{12}O^4$
Naphtoquinon.	$C^{20}H^6O^4$
Anthraquinon.	$C^{28}H^8O^4$
Phénanthraquinon.	$C^{28}H^8O^4$, etc.

Les quinons-phénols les mieux connus sont les suivants :

Oxythymoquinon	$C^{20}H^{12}O^6 = C^{20}H^{10}O^4(H^2O^2)$
Dioxythymoquinon	$C^{20}H^{12}O^8 = C^{20}H^8O^4(H^2O^2)^2$

Oxynaphtoquinon	$C^{20}H^6O^6$	$= C^{20}H^4O^4(H^2O^2)$
Dioxynaphtoquinon	$C^{20}H^6O^8$	$= C^{20}H^2O^4(H^2O^2)^2$
Trioxynaphtoquinon	$C^{20}H^6O^{10}$	$= C^{20}O^4(H^2O^2)^3$
Oxyanthraquinon.	$C^{28}H^8O^6$	$= C^{28}H^6O^4(H^2O^2)$
Dioxyanthraquinon (Alizarine). . .	$C^{28}H^8O^8$	$= C^{28}H^4O^4(H^2O^2)^2$
Trioxyanthraquinon (Purpurine). .	$C^{28}H^8O^{10}$	$= C^{28}H^2O^4(H^2O^2)^3$
. . . .	. . . . .	. . . . .

Il existe sans aucun doute des quinons à fonction mixte, possédant d'autres fonctions chimiques que celles des phénols, mais leur histoire est à peine ébauchée.

CHAPITRE II

QUINON.

Formules { Équiv. . . . . . $C^{12}H^4O^4$
{ Atom. . . . . . $C^6H^4O^2$.

Syn. : *Benzoquinon.*

Préparation.

Le quinon prend naissance aux dépens de plusieurs corps, sous l'influence oxydante d'un mélange de bichromate de potassium et d'acide sulfurique : l'acide quinique, l'hydroquinon, l'aniline, la benzidine, le p-phénylène-diamine, ainsi que beaucoup d'autres produits bisubstitués de la benzine (série *para*). D'après Hoffmann, l'oxydation de la benzidine par le peroxyde de manganèse et l'acide sulfurique en fournit de grandes quantités ; on observe encore sa formation dans l'oxydation de composés complexes, comme l'arbutine (Stenhouse), la quercite (Prunier), l'acide cafétannique, les extraits d'un grand nombre de plantes (*Ligustrum vulgare, Hedera helix, Quercus ilex, L. robur, Ulmus campestris, Fraxinus excelsior*, etc.).

Pour préparer le quinon, on traite une partie d'acide quinique par 8 p. de peroxyde de manganèse et 2 p. d'acide sulfurique étendu de la moitié de son volume d'eau. Chauffé doucement dans une grande cornue, le mélange se boursoufle et on condense soigneusement les vapeurs qui s'en échappent. On sépare les cristaux qui se déposent dans la solution aqueuse, on les essore et on les sèche en vase clos, car leur tension de vapeur est considérable, même à la température ordinaire.

Nietzki conseille de prendre pour point de départ le sulfate d'aniline, comme pour la préparation de l'hydroquinon, mais en augmentant la proportion des corps oxydants. A cet effet, on traite 1 p. d'aniline, dissoute dans 8 p. d'acide sulfurique et 30 p. d'eau, par 3 p. 1/2 de bichromate de potassium en poudre fine et ajouté peu à peu, afin d'éviter toute élévation de température. On abandonne le tout à lui-même pendant plusieurs heures, puis on chauffe pendant quelques instants à 35° seulement. Au lieu de distiller, on laisse refroidir la liqueur et on l'agite avec de l'éther, véhicule qui s'empare du quinon et l'abandonne à l'état cristallisé à l'évaporation spontanée.

Le procédé de préparation le plus simple consiste à attaquer l'hydroquinon par

une solution froide de dichromate de potassium et d'acide sulfurique; on enlève le quinon avec l'éther. Le rendement est presque théorique.

Propriétés.

Le quinon est sous forme de longues aiguilles, brillantes, transparentes, d'un jaune d'or; son odeur rappelle un peu celle de l'iode. Il fond à 115°,7 en un liquide jaune qui se solidifie à 115°,2 en une masse cristalline (Hesse). Sa densité est égale à 1,307 — 1,318; sa densité de vapeur a été trouvée égale à 3,72 — 3,79.

Le quinon commence à se sublimer à la température ordinaire, à la manière du camphre; il émet des vapeurs à odeur piquante, provoquant le larmoiement.

Il est peu soluble dans l'eau, au sein de laquelle il fond au-dessous de 100°. Il se dissout bien dans l'eau bouillante, l'alcool, l'éther ordinaire, l'éther acétique, l'iodure d'éthyle, l'essence de pétrole bouillant, dernier dissolvant qui l'abandonne presque entièrement à l'état cristallisé par le refroidissement (Hesse). En solution aqueuse, il s'altère au contact de l'air, se colore peu à peu en jaune rougeâtre et laisse déposer une substance brune; il s'altère également au contact de l'éther, avec formation d'un liquide rouge. Chauffé à 170°, en tubes scellés, il se décompose, noircit, le résidu contenant à la fois de l'hydroquinon et du quinhydron; l'eau purgée d'air agit comme la chaleur seule. (Scheid.)

Les corps réducteurs le transforment en hydroquinon. Tel est le cas de l'acide sulfureux en présence de l'eau, du protochlorure d'étain, du sulfate de protoxyde de fer :

$$C^{12}H^4O^4 + H^2 = C^{12}H^6O^4.$$

Mais par l'emploi de ces réactifs en quantité insuffisante, il y a formation d'un produit intermédiaire, le *quinhydron* ou *hydroquinon vert :*

$$C^{12}H^4O^4 + C^{12}H^6O^4 = C^{12}H^4O^4(C^{12}H^6O^4) = C^{24}H^{10}O^8.$$

Les corps oxydants énergiques, l'acide nitrique par exemple, détruisent le quinon, avec production d'acides picrique et oxalique. En traitant le quinon par un mélange d'azotate de potassium et d'acide sulfurique concentré, ajoutant de l'eau et de la limaille de zinc, évaporant le soluté et reprenant par l'alcool, on obtient un alcaloïde qui présente la composition de l'aricine, y compris la belle coloration verte par l'acide nitrique. (Schoonbroodt.)

Les halogènes, notamment le chlore et le brome, engendrent des dérivés de substitution qui seront étudiés plus loin.

L'acide chlorhydrique concentré dissout le quinon; la liqueur, d'abord rouge, se décolore et contient de l'hydroquinon monochloré. Même réaction avec le gaz chlorhydrique sec.

Quant à l'acide iodhydrique, il attaque également le quinon avec formation d'hydroquinon, mise en liberté d'iode et production de quinhydron, comme terme intermédiaire.

Lorsqu'on fait passer un courant d'acide bromhydrique dans une solution chloroformique de quinon, il se précipite d'abord du quinhydron; en continuant le

dégagement, on observe la production du bromhydroquinon, accompagné d'une petite quantité de dibromhydroquinon (Wichelhaus, Sarauw). Pour expliquer cette réaction, on peut admettre qu'il y a d'abord du brome mis en liberté, lequel réagit sur le quinon et le quinhydron :

$$2C^{12}H^4O^4 + 2HBr = C^{24}H^{10}O^8 + Br^2.$$
$$C^{24}H^{10}O^8 + Br^2 = 2C^{12}H^5BrO^4$$
$$C^{12}H^4O^4 + Br^2 = C^{12}H^3BrO^4 + HBr$$
$$C^{12}H^3BrO^4 + HBr = C^{12}H^4Br^2O^4.$$

Chauffe-t-on à 260° le quinon avec le double de son poids d'anhydride acétique, l'éther enlève, après refroidissement, un corps qu'il laisse déposer sous forme d'aiguilles brunâtres, sublimables en aiguilles incolores, fusibles à 121°, solubles dans la benzine, l'éther, le chloroforme. Ce corps présente la composition du diacétylquinhydron. Il se dédouble d'ailleurs sous l'influence de l'eau, vers 220°, en hydroquinon et en acide acétique (Sarauw) :

$$C^{12}H^2(C^4H^4O^4)^2 + 2H^2O^2 = C^{12}H^6O^4 + 2C^4H^4O^4.$$

Le même corps a été obtenu antérieurement par Buschka en faisant bouillir le quinon avec de l'anhydride acétique et de l'acétate de soude.

Avec le chlorure acétique, la réaction s'effectue à une douce température. En ajoutant de l'eau, il se sépare un produit qui cristallise dans l'alcool de longues aiguilles incolores, fusibles à 138-140°, représentant le diacétate de dichlorhydroquinon (Lévy, Schultz). Le diacétate monochloré se forme en même temps et cristallise en lames fusibles à 720° (Schultz) :

$$C^{12}H^4O^4 + 2C^4H^3ClO^2 = C^{12}H^2(C^4H^4O^4)^2 + Cl^2$$
$$C^{12}H^2(C^4H^4O^4)^2 + Cl^2 = C^{12}HCl(C^4H^4O^4) + HCl$$
$$C^{12}H^2(C^4H^4O^4)^2 + Cl^4 = C^{12}Cl^2(C^4H^4O^4)^2 + 2HCl.$$

Avec le bromure acétique, l'action est encore plus énergique; il se dégage du brome, de l'acide bromhydrique, et on observe la formation d'acétates de bromo et de dibromohydroquinon (Schultz, Lévy).

L'acide sulfurique concentré et l'anhydride sulfurique déterminent la carbonisation du quinon, tandis que l'acide cyanhydrique paraît n'avoir aucune action.

Vers 40°, deux molécules de trichlorure de phosphore réagissent énergiquement sur le quinon. Il en résulte un produit sirupeux, qui présente une composition complexe, même après avoir été chauffé à 100° dans un courant de gaz carbonique, car son analyse conduit à la formule $C^{24}H^7O^8Ph^3Cl^8$: l'eau le détruit avec production de chlorhydroquinon, accompagné d'un peu de dichlorhydroquinon.

Quant à l'oxychlorure de phosphore, il attaque le quinon vers 80°; en traitant par l'eau le produit de la réaction, on observe la formation de chlorhydroquinon, d'un peu de dichlorhydroquinon et d'un corps noir-vert, qui paraît répondre à la formule $C^{48}H^{12}O^{22}$. (Scheid.)

Le quinon ne précipite pas les solutions neutres d'argent, de plomb, de cuivre.

Avec le sous-acétate de plomb, il y a formation d'une masse gélatineuse, d'un jaune clair.

Une solution de quinon, additionnée d'ammoniaque ou de potasse caustique, prend rapidement une teinte brune, laisse à l'évaporation une masse noire, soluble dans l'eau bouillante, précipitable en brun par les acides et les bases métalliques (Woskresensky). Toutefois, le gaz ammoniac fournit un dérivé défini, le *quinon-amide*, $C^{12}H^5AzO^2$, tandis que les alcalis organiques engendrent des dérivés amidés.

Des cristaux humides de quinon deviennent bleus au contact de la chaux vive et donnent une poudre bleue qui prend par le frottement des reflets métalliques, à la manière de l'indigo. (Hesse.)

Avec l'acide sulfhydrique, il y a formation de deux matières amorphes, l'une vert olive et insoluble, l'autre soluble. Ces deux corps constituent le sulfhydro-quinon brun de Wöhler.

Avec l'hydrogène telluré, il se précipite du tellure et le soluté contient de l'hydroquinon.

Une solution de quinon, mélangée avec un soluté d'acide pyrogallique, donne du *pyrogalloquinon*,

$$C^{30}H^{14}O^{16},$$

corps qui cristallise en aiguilles rouge brique et que les alcalis décomposent.

Enfin, une solution aqueuse de quinon se colore en rouge lorsqu'on y ajoute quelques gouttes d'une solution alcoolique d'hydrocérulignone : il se dépose des aiguilles d'un bleu azuré de cérulignone. Cette réaction a été indiquée comme l'une des caractéristiques des quinons (Liebermann).

DÉRIVÉS DU QUINON.

Dérivés chlorés et bromés.

MONOCHLOROQUINON.

Formules { Équiv . . . . $C^{12}H^3ClO^4$
Atom. . . . . $C^6H^3ClO^2$.

Il a été obtenu par Staedeler en distillant le quinate de cuivre avec un mélange de peroxyde de manganèse, de chlorure de sodium et d'acide sulfurique[1].

Pour le préparer, Lévy et Schultz prennent pour point de départ le chlorhydro-quinon, que l'on oxyde par l'acide chromique. A cet effet, on ajoute par petites portions dans 10 p. d'une solution concentrée de chlorhydroquinon, et en refroi-

1. Staedeler, *Liebig's Ann. der Chem. und Pharm.*, t. LXIX, p. 302.

dissant, un mélange formé de 10 p. de chromate de potassium, 30 p. d'eau et 10 p. d'acide sulfurique. Il se forme un précipité qui est lavé à l'eau glacée et purifié par cristallisation dans l'alcool faible, afin de séparer le dichlorhydroquinon qu'il contient.

Il prend encore naissance lorsqu'on oxyde l'orthochloraniline par l'acide chromique, tandis que la parachloraniline ne fournit que du qui non dans les mêmes conditions. (Lévy et Schultz.)

Après plusieurs cristallisations dans l'alcool, le chloroquinon se présente sous la forme de prismes rouges, orthorhombiques, fusibles à 57°, volatils dès la température ordinaire, en exhalant une odeur quinonique.

Faces a^1, e^1, p, h; rapport des axes 0,5699 : 1 : 1,7064.

Il est soluble dans l'eau, l'alcool, l'éther, le chloroforme. L'acide sulfurique le dissout en le colorant en brun. L'acide sulfureux le réduit et le ramène à l'état de chlorhydroquinon.

Chauffé avec de l'acide chlorhydrique concentré, il se transforme en α-dichlorhydroquinon, mélangé de trichlorhydroquinon.

En soluté alcalin, il se combine avec l'aniline pour fournir un composé qui cristallise en lamelles sombres, à éclat métallique, que l'acide sulfurique dissout avec une coloration bleue.

Attaqué par le chlorure acétique, le mélange s'échauffe, dégage du brome et de l'acide bromhydrique, tandis que le produit de la réaction cristallise dans l'alcool en petites aiguilles, fusibles à 145-146°. C'est le *diacétate de chlorobromhydroquinon*, $C^{12}ClBr(C^4H^4O^4)^2$; en atomes,

$$C^6H^2ClBr(O.C^2H^3O)^2.$$

Ce dérivé est soluble dans le chloroforme, la benzine, le pétrole, l'acide acétique et l'alcool bouillants. Son dédoublement produit le *chlorobromhydroquinon*, $C^{12}H^4ClBrO^4$, corps qui cristallise en longues aiguilles, fusibles à 171-172°. (Schultz.)

DICHLOROQUINON.

$$\text{Formules}\begin{cases}\text{Équiv.} \dots\dots & C^{12}H^2Cl^2O^4\\ \text{Atom.} \dots\dots & C^6H^2Cl^2O^2.\end{cases}$$

Deux modifications isomériques, α et β, correspondent à cette formule.

1° *Modification α-para-dichloroquinon* (O : Cl : O : Cl = 1 : 2 : 4 : 5).

Prend naissance dans la distillation du quinate de cuivre avec un mélange de peroxyde de manganèse, de chlorure de sodium et d'acide sulfurique (Staedeler); ou encore en oxydant la benzine par l'acide chloreux (Lévy, Schultz).

Pour le préparer d'après ce dernier procédé, on dissout 48 p. de benzine dans 300 p. d'acide sulfurique, on ajoute 150 p. d'eau, puis, par petites parties, 150 p. de chlorate de potassium finement pulvérisé, de manière à ce que la température ne s'élève pas au-dessus de 30°. Après 8 jours de contact, on chauffe à 60-70°, on ajoute de l'eau, qui s'empare du sulfate de potasse; la couche benzinique décantée

est lavée à l'eau, puis distillée pour séparer la benzine. Le résidu, qui renferme le quinon bichloré, est lavé avec un peu d'alcool, puis purifié par cristallisation dans ce véhicule.

Le même dérivé prend naissance lorsqu'on oxyde directement l'amido-para-dichlorobenzine, ou le dichlorohydroquinon, fusible à 172°.

Il cristallise en tablettes jaunes, clinorhombiques, fusibles à 159°.

Faces *m* et a^1; inclinaison 56°26; rapp. des axes, 1.1489 : 1 : 2,2104.

Il est insoluble dans l'eau, à peine dans l'alcool froid, facilement dans l'éther, le chloroforme et surtout l'alcool bouillant.

Avec une solution de potasse, il fournit à la longue des cristaux potassiques, prismes rouges que l'acide sulfureux transforme à chaud en α-dichlorohydroquinon.

2° *Modification β-métadichloroquinon* (O : Cl : O Cl = 1 : 2 : 4 : 6).

Ce corps a été préparé par Weselsky en faisant passer un courant d'acide azoteux à travers une dissolution alcoolique de trinitrophénol :

$$C^{12}H^{3}Cl^{3}O^{2} + O^{2} = HCl + C^{12}H^{2}Cl^{2}O^{4}.$$

Le rendement est presque théorique.

On peut aussi dissoudre le phénol trichloré dans le nitrite d'éthyle et ajouter de l'acide azotique (Weselsky).

D'après Armstrong, on observe sa formation, mais en petites quantités, lorsqu'on fait digérer pendant plusieurs heures, à la température ordinaire le dichloro-p-nitrophénol avec mélange d'azotate de potassium et d'acide sulfurique.

Il cristallise dans l'alcool en prismes jaunes, brillants, orthorhombiques, fusibles à 120° (Faust); il se sublime aisément au-dessous de son point de fusion, en répandant une odeur spéciale, aromatique; il colore la peau en rouge. Il est peu soluble dans l'eau bouillante et l'alcool froid, très soluble dans l'alcool bouillant.

L'acide sulfureux le réduit et le transforme en *para-dichlorhydroquinon*, fusible à 157-158°. Il se combine à l'acide chlorhydrique pour engendrer du tri et du tétrachloro-hydroquinon.

Arrosés avec de l'ammoniaque, ses cristaux s'entourent d'une zone verte et finissent par donner un soluté brun, d'où les acides ne précipitent plus de dichloroquinon. Les alcalis se comportent d'une manière analogue (Faust).

TRICHLOROQUINON.

Formules { Équiv. . . . . . $C^{12}HCl^{3}O^{4}$
Atom. . . . . . $C^{6}HCl^{3}O^{2}$.

Ce corps prend naissance dans plusieurs circonstances :

1° En attaquant directement le quinon par le chlore (Woskresensky)[1];

1. *Journ. für prakt. Chem.*; t. XVIII, p. 419 (1839).

2° En traitant à chaud l'acide quinique par un mélange de peroxyde de manganèse et d'acide chlorhydrique (Stadeler)[1];

3° Dans l'attaque du phénol par l'acide chlorhydrique et le chlorate de potassium (Graebe);

4° Lorsqu'on fait réagir l'oxychlorure de chrome sur la benzine (Carstangen);

5° En décomposant le p-amidophénol, en solution chlorhydrique, par un soluté de chlorure de chaux (Schmidt).

Suivant Carstangen, lorsqu'on ajoute une solution de 1 p. d'oxychlorure de chrome et de 2 p. d'acide acétique cristallisable dans de la benzine dissoute dans son volume d'acide acétique, en ayant soin d'agiter continuellement, jusqu'à ce qu'il n'y ait plus d'action, on obtient une dissolution verte, qui cède à la benzine du quinon trichloré :

$$4Cr^2O^4Cl^2 + C^{12}H^6 = C^{12}HCl^3O^4 + 4Cr^2O^3 + 5HCl.$$

Si l'oxychlorure renferme du chlore, il se forme une petite quantité de quinon tétrachloré.

Pour préparer le trichloroquinon, on dissout à 100° une partie de phénol dans son poids d'acide sulfurique, ce qui fournit de l'acide phénolsulfurique; on ajoute ensuite une solution chaude de 4 p. de chlorate de potassium, puis on additionne le tout d'un excès d'acide chlorhydrique.

Après un repos de 24 heures et un chauffage à la vapeur d'eau, on sépare un mélange de tri et de tétrachloroquinon.

On arrive exactement au même résultat, suivant Graebe, en versant dans une capsule, contenant de l'acide chlorhydrique étendu de son volume d'eau, un mélange de 1 p. de phénol et de 4 p. de chlorate de potassium. On chauffe doucement, tant que des cristaux rouges apparaissent à la surface; on continue d'ajouter du chlorate de potassium, jusqu'à ce que la couleur rouge ait fait place à une teinte jaune. On recueille les cristaux, on les lave d'abord à l'eau, puis à l'alcool froid. Il reste finalement un mélange de tri et de tétrachloroquinon, qu'on ne parvient pas à séparer par cristallisations fractionnées dans l'alcool.

Pour effectuer cette séparation, il faut convertir la masse en dérivés hydroquinonés, séparer ceux-ci et revenir par oxydation aux quinons chlorés.

A cet effet, on délaye le mélange dans de l'eau que l'on sursature avec de l'acide sulfureux, à la température ordinaire. Au bout de quelques heures, les cristaux jaunes sont convertis en cristaux incolores, que l'on épuise par l'eau bouillante : la solution aqueuse laisse déposer de gros cristaux de trichlorohydroquinon, tandis que le résidu est constitué par du chloranile.

En versant dans une solution chaude de trichlorhydroquinon de l'acide azotique, il se sépare du quinon trichloré. (Graebe.)

Stenhouse conseille de dissoudre dans de l'eau chaude, saturée d'acide sulfureux, du trichloroquinon, d'additionner le soluté de permanganate de potassium et de faire cristalliser le dépôt dans l'alcool.

Le trichloroquinon est sous forme de grandes lamelles jaunes, fusibles à 165-166

1. *Ann. der Chem. und Pharm.*, t. LXIX, p. 300 (1840).

(Graebe), à peine solubles dans l'eau et même dans l'alcool froid, assez solubles dans l'éther et dans l'alcool bouillant.

L'acide nitrique concentré l'attaque et le convertit en chloropicrine.

Le perchlorure de phosphore, vers 180°, le change en benzine perchlorée. Graebe admet que cette transformation s'accomplit en 2 phases, la première donnant naissance à de la benzine pentachlorée :

$$C^{12}HCl^3O^4 + 2PhCl^5 = C^{12}HCl^5 + 2PhCl^3O^2 + Cl^2$$

$$C^{12}H^5Cl + Cl^2 = C^{12}Cl^6 + HCl.$$

Chauffé avec de l'acide chlorhydrique concentré, il se transforme finalement en tétrachlorhydroquinon :

$$C^{12}HCl^3O^4 + HCl = C^{12}H^2Cl^4O^4.$$

Le chlorure acétique le change en diacétyltétrachlorhydroquinon,

$$C^{12}HCl^3O^4 + 2C^4H^3ClO^2 = HCl + C^{12}H^2O^4(C^4H^3ClO^2)^2,$$

corps qui se présente sous la forme de cristaux incolores, fusibles à 140-145°, identiques à ceux qui résultent de l'action du chlorure acétique sur le tétrachloroquinon.

Sous l'influence de la potasse alcoolique, le trichloroquinon donne du chloranilate de potassium, comme le tétrachloroquinon :

$$C^{12}HCl^3O^4 + 2KHO^2 = HCl + H^2 + C^{12}Cl^2K^2O^8.$$

Une solution de trichloroquinon fournit des précipités avec l'aniline, la toluidine, la bromaniline, la nitraline, la benzidine, la naphtylamine, etc. Ces précipités se déposent généralement sous forme de lamelles d'un brun foncé, à reflets métalliques, et se dissolvent dans l'acide sulfurique avec une coloration bleue. La sensibilité de ces réactions est caractéristique. (Neuhöffer, Schultz.)

Sa combinaison avec l'aniline est en lamelles d'un brun foncé, à reflets métalliques. L'analyse conduit à la formule $C^{36}H^{15}Az^2ClO^4$, qui est celle d'un dianilidomonochloroquinon :

$$C^{12}HCl^3O^4 + 2C^{12}H^7Az = 2HCl + C^{36}H^{15}ClAzO^4.$$

Suivant Andresen, le trichloroquinon et l'aniline réagissent immédiatement l'un sur l'autre, par le mélange de leurs solutions alcooliques, d'après l'équation suivante :

$$2C^{12}HCl^3O^4 + 3C^{12}H^5.AzH^2 = C^{12}H^7Az.HCl + C^{12}H^3Cl^3O^4 + C^{12}Cl^2(AzHC^{12}H^5)O^4.$$

Le *dichloroquinon-dianilide*, ainsi formé, se précipite immédiatement en lamelles soyeuses, fusibles à 285-290°. Il est insoluble dans l'eau, fort peu dans l'alcool, assez facilement dans la benzine ; l'acide sulfurique le dissout en bleu ; la soude en jaune, avec élimination d'aniline.

Les eaux-mères fournissent par évaporation un mélange de chlorhydrate d'aniline et de trichlorhydroquinon, d'où l'on peut isoler ce dernier corps par cristallisation dans l'alcool chaud. (Andresen.)

Trichloroquinon-chlorimide.

Une solution faiblement acide de chlorhydrate de dichloroparamidophénol est-elle additionnée de chlorure de chaux, jusqu'à disparition de la couleur violette qui se produit en premier lieu, il se dépose par agitation un précipité cristallin, $C^{12}HCl^{4}AzO^{2}$, en atomes

$$C^{6}HCl^{3}\left\langle\begin{array}{l} O \\ | \\ AzCl \end{array}\right.$$

qui a été décrit par Schmidt et Andresen sous le nom de trichloroquinonchlorimide.

Ce corps cristallise dans l'alcool concentré en prismes jaunâtres, brillants, peu solubles dans l'eau froide et même dans l'alcool, facilement dans l'éther, la benzine, l'alcool bouillant. Il fond à 118° et se décompose au-dessous de 200°.

Lorsqu'on ajoute de l'aniline à la solution alcoolique, le mélange se colore fortement et laisse déposer des feuillets jaunes, que l'on purifie par des lavages à l'alcool et des cristallisations dans la benzine.

Ce corps, qui est le *dichloroquinon-dianilide*, en atomes

$$C^{6}Cl^{2}O^{2}(AzH.C^{6}H^{5})^{2},$$

est insoluble dans l'eau, peu soluble dans l'alcool et dans l'éther; il se dissout dans l'acide sulfurique, auquel il communique une coloration bleue. Sa formation est exprimée par l'équation suivante :

$$C^{12}HCl^{3}AzClO^{4} + 2Az\left\{\begin{array}{l} H^{2} \\ C^{12}H^{5} \end{array}\right. + H^{2}O^{2} = C^{12}Cl^{2}O^{4}(AzH.C^{12}H^{5})^{2} + HCl + AzH^{4}Cl.$$

Il se forme en même temps du *monochlorodianilidophénylquinonimide*,

$$C^{12}Cl(AzHC^{12}H^{5})^{2}Az.C^{12}H^{5}O^{2}, \text{ en atomes}$$

$$C^{6}Cl(AzH.C^{6}H^{5})^{2}\left\langle\begin{array}{l} Az.C^{6}H^{5} \\ | \\ O \end{array}\right.$$

que l'on obtient à l'état de pureté en reprenant la masse par l'alcool chaud. Il cristallise par le refroidissement en aiguilles brunes, fusibles à 195°, solubles dans l'éther, la benzine, l'acide acétique, le sulfure de carbone, solubles en rouge brun dans l'acide sulfurique. Traité par l'alcool et l'acide azoteux, il fournit un dérivé nitrosé, fort peu stable.

La soude alcoolique le convertit en une combinaison qui cristallise en longues aiguilles rouges, aisément dédoublables par l'alcool.

Étendu de son volume d'alcool, l'acide chlorhydrique fumant le transforme en monochloroquinon-dianilide. (Andresen.)

En remplaçant l'aniline par l'o-amidophénétol, et en opérant de la même ma-

nière, on observe une réaction tout à fait semblable : on obtient le *dichloroquinon-diorthoxyéthylanilide :*

$$C^{12}Cl^2O^2(AzH.C^{12}H^4O^2C^4H^5)^2,$$

corps qui fond vers 200° et qui possède des propriétés physiques analogues à celles du dichloroquinon-dianilide.

Une molécule de trichloroquinon-chorimide, en solution alcoolique, est-elle traitée par deux molécules de diméthylaniline, la liqueur se colore fortement dès qu'on chauffe légèrement et abandonne, au bout de quelques heures, des aiguilles verdâtres qu'on lave à l'alcool chaud. On obtient ainsi le *trichloroquinon-diméthylanilénimide,*

$$C^{12}HCl^3O^2AzC^{12}H^4Az(C^2H^3)^2,$$

corps qui se présente sous forme d'aiguilles bleues, à peine solubles dans l'eau chaude, donnant des solutés bleus avec l'alcool bouillant, l'éther, la benzine, le chloroforme. Il se dissout dans l'acide nitrique étendu avec une coloration violette fugitive. En suspension dans l'eau et traité par un courant d'acide sulfureux, jusqu'à ce que les aiguilles colorées aient fait place à une matière floconneuse incolore, il donne naissance à un mélange de trichlorodiméthylanilénamidophénol et d'acide trichlorodiméthylanilénamidophénolsulfonique. On filtre, on lave, on dissout le tout à une douce chaleur dans l'ammoniaque et on porte à l'ébullition : le phénol se dépose en premier lieu, puis, par concentration, l'acide chlorosulfonique. (Schmidt, Andresen.)

Lorsqu'on fait passer un courant de gaz chlorhydrique sec dans une solution benzénique de trichloroquinonchlorimide, il se dépose des flocons jaunes, insolubles dans l'éther, le chloroforme, la benzine, le sulfure de carbone, solubles avec décomposition dans l'alcool, paraissant constituer le *chlorhydrate de trichloroquinon-imide,* $C^{12}H^2Cl^3AzO^2.HCl$, en atomes

$$C^6HCl^3 \left\langle \begin{matrix} AzH.HCl \\ | \\ O \end{matrix} \right.$$

corps que l'eau décompose en chlorure d'ammonium et en trichloroquinon.

Les acides chlorhydrique et bromhydrique aqueux convertissent également le trichloroquinon-chlorimide en trichloroquinon, d'après l'équation suivante (Andresen) :

$$C^{12}HCl^4AzO^2 + H^2O^2 + 2HCl = AzH^4Cl + Cl^2 + C^{12}HCl^3O^4.$$

TÉTRACHLOROQUINON.

Formules { Équiv. . . . . . $C^{12}Cl^4O^4$
Atom. . . . . . $C^6Cl^4O^2$.

Syn. : *Chloranile.*

Ce corps important, découvert en 1849 par Erdmann, en faisant passer un cou-

rant de chlore dans une solution alcoolique de chlorisatine, a été ensuite étudié par Hoffmann[1] et plus récemment par Erlenmeyer, Beilstein et Kurbatow, Knapp, Lévy et Schultz, Graebe, Sarauw.

Il prend naissance par l'action d'un mélange de chlorate de potassium et d'acide chlorhydrique sur plusieurs produits de la série aromatique : le quinon et l'acide quinique (Staedeler), le phénol (Hoffmann), l'aniline (Fritzsche), les dinitro et trichlorophénols, l'acide picrique ; la salicine, les acides salicylique et nitrosalicylique (Hoffmann); l'acide amidobenzoïque (Erlenmeyer); l'isatine, la chlorisatine, la dichlorisatine, la tyrosine (Staedeler) ; une dissolution alcoolique d'aloès (Finckh) ; l'acide oxyphénolsulfurique (Koch).

Par contre, la benzine, la nitrobenzine, la coumarine, la phlorizine, l'acide cinnamique n'en fournissent pas dans les mêmes circonstances.

On en obtient en attaquant par l'acide nitrique fumant le phénol perchloré $C^{12}Cl^6O^2$ (Merz, Weith), ainsi que le tétrachlorobenzol, fusible à 137°, mais non l'α-tétrachlorobenzol (Beilstein et Kurbatow).

On prépare le chloranile de plusieurs manières.

On a conseillé de chauffer à l'ébullition, pendant quelques jours, du trichloroquinon avec de l'acide chlorhydrique concentré et d'oxyder le corps qui en résulte par l'acide nitrique fumant[2].

On peut aussi dissoudre de la salicine dans beaucoup d'eau tiède, ajouter de l'acide chlorhydrique, puis, par petites portions, du chlorate de potassium fondu, en chauffant doucement le mélange. A chaque addition de sel, il se produit une vive réaction, avec formation d'une huile jaune rougeâtre, pesante, qui se concrète par le refroidissement. On recueille cette masse solide, on la lave et on la fait cristalliser dans l'alcool bouillant.

Pour préparer le chloranile d'après la méthode d'Hoffmann, les proportions de matières les plus favorables, suivant Stenhouse, sont les suivantes : on dissout dans 100 p. d'eau bouillante 3 parties de chlorate de potassium et on ajoute une partie de phénol. Le tout étant placé dans un vase spacieux, on y verse 14 p. d'acide chlorhydrique et on agite vivement. Au bout de quelques minutes, le mélange s'échauffe, se trouble, dégage des vapeurs chlorées à odeur désagréable. Lorsque l'effervescence est calmée, il se dépose du chloranile impur, soit 40 pour 100 du phénol employé, le reste étant constitué par du trichloroquinon et des produits huileux, rougeâtres.

Pour avoir un meilleur rendement et transformer ces produits accessoires en chloranile, on met le produit dans une fiole, on y ajoute son poids d'eau et la moitié de son poids d'iode, puis on chauffe la fiole au bain-marie et on y fait passer pendant plusieurs heures un courant de chlore, tant qu'une absorption se produit. On chasse ensuite par la chaleur le chlorure d'iode et on fait cristalliser dans la benzine le chloranile, entièrement privé de produits huileux. (Stenhouse.)

Le procédé qui consiste à préparer simultanément la chloranile et la chloropicrine par l'action du chlorate de potassium sur l'acide picrique ne donne pas de bons résultats. (Stenhouse.)

1. Erdmann, *Journ. für prakt. Chem.*, t. XXII, p. 273 et 279. — Hofmann, *Ann. der Chem. und Pharm.*, t. LII, p. 55.
2. Knapp et Schultz, *Liebig's Ann. der Chem. und Pharm.*, p. 192, 236.

On en obtient de grandes quantités en oxydant le trichlorophénol par l'acide chromique.

Le tétrachloroquinon cristallise dans l'alcool en grosses lamelles jaune d'or, dans la benzine en prismes d'un éclat métallique et nacré. Chauffé doucement, il se sublime sans fondre et sans laisser de résidu; chauffé brusquement, il fond et se décompose partiellement. Il est insoluble dans l'eau, à peine soluble dans l'alcool froid, facilement soluble dans l'alcool bouillant et dans l'éther.

Les agents oxydants, comme l'eau régale, l'acide nitrique concentré, n'ont pas d'action sur lui, même à la température de l'ébullition; il en est de même de l'acide sulfurique et de l'acide chlorhydrique.

L'acide sulfureux le convertit en hydroquinon perchloré; même réaction avec l'acide iodhydrique, et, en général, avec les agents réducteurs. Chauffé avec de l'acide bromhydrique, il laisse dégager du brome et fixe de l'hydrogène (Lévy) :

$$C^{12}Cl^4O^4 + 2HBr = C^{12}H^2Cl^4O^4 + Br^2.$$

Avec le perchlorure de phosphore, vers 160-180°, il y a formation de benzine perchlorée :

$$C^{12}Cl^4O^4 + 2PhCl^5 = C^{12}Cl^6 + 2\,PhCl^3O^2 + Cl^2.$$

A la même température, en vase clos, il donne avec le double de son poids de chlorure acétique une masse solide, que l'on peut purifier par sublimation et qui représente le *diacétyltétrachlorhydroquinon :*

$$C^{12}Cl^4O^4 + 2C^4H^3ClO^2 = Cl^2 + C^{12}Cl^4(C^4H^3O^2)^2O^4.$$

Quant au chlore devenu libre, Graebe pense qu'il se porte sur une autre portion de chlorure acétique pour former des produits de substitution. Pour l'interprétation détaillée de la réaction, voir le mémoire original [1].

Hesse a fait la curieuse remarque suivante : par l'action du sulfite de potassium sur le tétrachloroquinon, il se forme des sels de potasse de 2 acides sulfonés, les *acides dichlorhydroquinondisulfonique* et *thiocronique*.

Le premier prend naissance en introduisant le chloranile dans une solution chaude de bisulfite de potassium :

$$C^{12}Cl^4O^4 + 3S^2HKO^6 = 2HCl + S^2K^2O^8 + Cl^{12}Cl^2O^4(S^2HKO^6).$$

En opérant avec une solution concentrée de sulfite neutre, on obtient du thiocronate de potassium,

$$C^{12}HS^{10}K^5O^{34}H^2O^2 + 6Aq,$$

sel dont l'acide est à la fois un acide tétrasulfoné et un éther acide de l'acide sulfurique. Saponifié par l'eau, en vase clos, à 130-140°, ce sel perd du sulfate acide de potassium et se transforme en prismes incolores qui constituent l'*hydroquinon-disulfonate de potassium :*

$$C^{12}HS^{10}K^5O^{34} + 3H^2O^2 = 3S^2HKO^8 + C^{12}H^4S^4K^2O^{27}.$$

1. *Ann. der Chem. und Pharm*, t. CXLVI, p. 1 (1868).

La même transformation s'accomplit à 100° sous l'influence de l'acide chlorhydrique, ou encore par l'action des agents réducteurs, comme l'amalgame de sodium.

Enfin, par l'action des alcalis, le thiocronate se convertit en un autre dérivé du quinon, l'*acide dioxyquinodisulfonique* ou *euthiocronique*, $C^{12}H^4S^4O^{20}$:

$$C^{12}HS^{10}K^5O^{34} + 2KHO^2 = 3S^2KHO^6 + C^{12}S^4K^4O^{20},$$

acide cristallisable que l'on isole en décomposant exactement le sel de baryum par l'acide sulfurique ; on évapore ensuite la solution sous une couche sulfurique. (Graebe.)

Graebe a encore décrit d'autres acides sulfonés dérivant du chloranile, ou plus exactement des acides qui précèdent. (Voir la cit.)

Le chloranile est coloré par la potasse en vert ; il y a ensuite dissolution avec production d'une coloration pourpre et formation d'un sel particulier, le *dichloroquinonate de potassium*, dont l'acide a pour formule $C^{12}H^2Cl^2O^8$.

Avec l'ammoniaque aqueux et à chaud, il y a formation de dichloroquinonate d'ammonium ; avec l'alcool ammoniacal, on obtient le même sel, ainsi que du dichloroquinonamide. Enfin, avec la diméthylaniline, il se produit une substance colorante d'un bleu violacé.

D'après Wichelhaus, à l'état de pureté parfaite, cette matière colorante qui cristallise en petits primes incolores, insolubles dans l'eau, peu solubles dans l'alcool, fond à 190° et possède la composition du *violet méthylé*, $C^{48}H^{29}Az^3O^2$. Il a reconnu que ce dernier est un mélange qui renferme jusqu'à 27 pour 100 de la base ci-dessus, le reste étant constitué par une poudre brune.

Les deux produits, amorphe et cristallisé, teignent d'ailleurs la soie, comme le violet méthylé lui-même ; mais les produits de réduction de ces deux bases sont différents : les cristaux dérivés du chloranile et de l'aniline ou du violet méthylé fournissent une leuco-base qui est sous forme de petites lamelles, fusibles à 170°, tandis que la matière amorphe fournit des petits cristaux prismatiques grisâtres, fusibles à 155°.

Le produit de réduction de la première base renferme, non $C^{32}H^{20}Az^2$, comme l'avait d'abord indiqué l'auteur, mais $C^{48}H^{30}Az^3$. La réduction se fait de préférence en solution alcoolique, avec l'étain et l'acide chlorhydrique : on chauffe jusqu'à décoloration, et, après précipitation de l'étain, on extrait la base en agitant le soluté alcalin avec de l'éther[1].

Les sulfures alcalins ne donnent pas de réaction nette avec le chloranile ; celui-ci se dissout aisément, par exemple, dans une dissolution de monosulfure de potassium en fournissant un liquide jaune, qui devient rapidement brun, puis noir au contact de l'air ; finalement, il se dépose une poudre noire et grenue. Ajoute-t-on immédiatement au soluté jaune de l'acide chlorhydrique, il se forme un précipité blanc jaunâtre, soluble dans l'alcool, l'éther, la potasse caustique.

1. Wichelhaus, *Soc. chim.*, t. XXXVII, 148, et t. XLII, 519.

Bromoquinon.

Formules { Équiv. . . . $C^{12}H^{3}BrO4$
Atom. . . . $C^{6}H^{3}BrO^{2}$.

Ce dérivé de substitution a été obtenu par Sarauw en attaquant une solution aqueuse de dibromhydroquinon par le perchlorure de fer. On traite le produit de la réaction par le sulfure de carbone et on le fait cristalliser dans la ligroïne.

Il est sous forme d'aiguilles jaunes fusibles à 55-56°, facilement sublimables, exhalant l'odeur du quinon; il est soluble dans l'alcool, l'éther, le sulfure de carbone, le chloroforme, la benzine, l'acide acétique, moins facilement dans la ligroïne et l'eau bouillante. Il se dissout dans les lessives alcalines, auxquelles il communique une coloration violette qui passe rapidement au brun. Il colore la peau en rouge.

Il s'altère spontanément, même dans des flacons bouchés.

Dibromoquinon.

Formules { Équiv. . . . $C^{12}H^{2}Br^{2}O^{4}$
Atom. . . . $C^{6}H^{2}Br^{2}O^{2}$.

Corps obtenu par Benedick en décomposant une solution aqueuse de dibromhydroquinon par de l'eau bromée.

Purifié par cristallisation dans l'alcool, il se présente sous forme de lamelles jaune d'or, brillantes, fusibles à 188°, sublimables. Il est insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool, l'éther et la benzine.

Broyé avec de l'alcool, puis traité par la potasse, il se dissout, mais sans fournir de dioxyquinon, composé qui conduirait par réduction à une tétraoxybenzine; en effet, lorsqu'on acidule la solution et qu'on l'épuise par l'éther, on obtient comme résidu de l'hydroquinon dibromé:

$$3C^{12}H^{2}Br^{2}O^{4} + 2H^{2}O^{2} = 2C^{12}H^{4}Br^{2}O^{4} + C^{12}H^{2}Br^{2}O^{8}.$$

Il devrait, d'après cette équation, se former de l'acide bromanilique, mais ce corps n'a pas été isolé (Bénédick). A l'ébullition, avec une lessive de soude, il y a formation de dibromohydroquinon et d'acide bromanilique.

Lorsqu'on mélange une solution alcoolique de dibromoquinon avec une solution concentrée d'hydroquinon, on voit se déposer du quinhydron, comme Wichelhaus l'a remarqué pour les dérivés chlorés du quinon.

On a signalé d'autres dérivés dibromés, qui paraissent isomériques avec le corps qui précède.

C'est ainsi qu'en attaquant à l'ébullition le p-diazodibromophénol, $C^{12}H^{2}Br^{2}Az^{2}O^{2}$,

par le chlorure de chaux, Böhmer a obtenu un dibromohydroquinon que le perchlorure de fer et l'acide chlorhydrique ramènent à l'état de quinon dibromé. Ce dernier composé cristallise en aiguilles sublimables fusibles, à 76° seulement, à odeur forte, peu soluble dans l'eau froide, assez facilement dans l'alcool, l'éther, le sulfure de carbone, la benzine et les alcalis [1].

En traitant au voisinage de zéro une solution formée de 1 p. de tribromophénol et 5 p. d'acide nitrique fumant, Lévy et Schultz ont obtenu un dibromoquinon cristallisé en lamelles brillantes, jaunes, fusibles à 122°, solubles dans l'alcool et dans l'éther, paraissant fournir par oxydation avec l'acide chromique de l'hexabromophénoquinon, ainsi que du tétrabromoquinon, $C^{12}Br^4O^4$.

Enfin, Prunier a signalé la formation d'un quinon dibromé fusible à 88°, en attaquant à 160-165° la quercite par 20 p. d'acide bromhydrique saturé à zéro [1].

Tribromoquinon.

Formules { Équiv. . . . $C^{12}HBr^3O^4$
{ Atom. . . . $C^6HBr^3O^2$.

Obtenu par Sarauw en traitant à chaud une solution alcoolique de tribromohydroquinon par le perchlorure de fer.

Il est en lamelles d'un jaune doré, fusibles à 147° et sublimables en feuilles de fougères. Il est soluble dans l'alcool, l'éther, la benzine, le chloroforme, le sulfure de carbone; il se dissout dans les lessives alcalines, qu'il colore en violet, puis en brun.

Bouilli avec de la soude caustique, il fournit du tribromohydroquinon et de l'acide bromanilique.

Il paraît se former du tribromoquinon, fusible à 108°, lorsqu'on attaque en vase clos la quercite par une solution concentrée d'acide bromhydrique. (Prunier.)

D'après Stenhouse, on obtient un corps analogue en traitant le bromanile par l'acide sulfureux; mais dans cette réaction, il se forme principalement du bromhydranile $C^{12}H^2Br^4O^4$ et du tribromoquinon.

Suivant Hermann, lorsqu'on abandonne à elle-même en vase clos, pendant une quinzaine de jours, une solution d'éther succino-succinique avec un excès d'alcali, puis que l'on sature par l'acide sulfurique et qu'on ajoute du brome, on obtient des dérivés bromés du quinon, notamment du tribromoquinon et du bromanile.

1. Böhmer, *Journ. für prakt. Chem.*, [2], t. XXIV, p. 461.
2. *Ann. de Phys. et de Chim.*, t. XV, p. 67; 5e série.

Tétrabromoquinon.

Formules { Équiv. . . . $C^{12}Br^4O^4$
{ Atom . . . . $C^6Br^4O^2$.

Syn. : *Bromanile.*

De même que le chloranile, le bromanile prend naissance dans plusieurs circonstances :

En chauffant à l'ébullition l'acide picrique avec du brome et de l'eau (Stenhouse);

En attaquant le phénol par le brome, en présence de l'iode (Stenhouse);

Dans la réaction du brome en excès sur le quinon et l'hydroquinon (Sarauw);

Lorsqu'on chauffe l'acide benzoïque avec du brome et de l'eau, à une température de 140-160°; le produit est accompagné d'un peu d'acide bromobenzoïque (Hübner);

En chauffant à 100° plusieurs matières albuminoïdes avec du brome et de l'eau (Hlasivetz, Habermann);

Lorsqu'on attaque par l'acide nitrique le tribromobenzol ou l'aniline tribromée (Losanitsch.)

Pour préparer le bromanile, on introduit dans une cornue 10 p. de brome, 3,5 p. d'eau, puis on ajoute peu à peu une partie de phénol. Une réaction énergique s'établit; après 24 heures de digestion au voisinage de 100°, on laisse refroidir le mélange : il se forme un produit demi-liquide que l'on sépare par filtration et que l'on prive du tibromophénol qu'il contient au moyen du sulfure de carbone. Après ce traitement, il reste comme résidu du bromanile, que l'on purifie par cristallisation dans la benzine (Stenhouse).

Losanitsch conseille d'attaquer par l'acide nitrique la benzine tribromée ou l'amiline tribromée. Lorsqu'on chauffe ces deux corps avec de l'acide nitrique concentré, dans un appareil à reflux, il se produit une vive réaction ; dès que celle-ci commence à se modérer, on porte le liquide à l'ébullition. Il passe d'abord des vapeurs rouges et un liquide huileux, qui n'est autre chose que du dibrométhane dinitré, $C^2Br^2(AzO^4)^2$. En continuant la distillation dans un courant de vapeur d'eau, on entraîne de la benzine tétrabromée $C^{12}H^2Br^4$, fusible à 95-96°. Finalement, il reste dans le ballon un liquide jaune que l'on traite par l'alcool, véhicule qui s'empare de divers produits, notamment d'acides oxalique et picrique. Il reste un corps insoluble que l'on purifie par cristallisation dans la benzine : c'est du bromanile, qui peut être ainsi obtenu dans un grand état de pureté.

Dans cette opération, 100 p. d'aniline tribromée fournissent 30 p. de dinitrométhane dibromé, 5 p. de benzine tétrabromée, 10 p. environ de bromanile (Losanitsch).

Lorsqu'on fait réagir l'acide nitrique sur l'aniline tribromée en dissolution dans un milieu mixte d'acide acétique et d'alcool, la réaction est différente, car il se forme principalement de la tribromobenzine, $C^{12}H^3Br^3$, fusible à 119-120°.

Le bromanile cristallise dans l'acide acétique en tables rhombiques, d'un jaune

d'or, fusibles et sublimables en cristaux d'un jaune de soufre. Il est insoluble dans l'eau, peu soluble dans l'alcool froid et dans l'éther, facilement dans l'alcool bouillant.

L'acide iodhydrique, en présence du phosphore, se transforme en tétrabromohydroquinon ; avec l'acide sulfureux, il se produit en outre un peu de tribromohydroquinon et de quinon tribromé (Stenhouse). Il est préférable, pour opérer cette transformation, d'employer l'acide bromhydrique concentré, dont l'hydrogène est fixé, tandis que le brome est mis en liberté : en opérant en solution acétique et à l'ébullition, le tétrabromohydroquinon se dépose par le refroidissement (Sarauw).

L'ammoniaque et les alcalis se comportent avec le bromanile comme avec le chloranile. Avec la potasse étendue, on obtient l'acide bromanilique ou dibromodioxyquinon, $C^{12}H^2Br^2O^8$, corps analogue à l'acide chloranilique.

En ajoutant de l'aniline en excès à du bromanile dissous dans la benzine bouillante, il se dépose des lamelles presque noires de *bromanilphénylamide*, corps qui correspond au dérivé chloré décrit par Hesse.

CHLOROBROMOQUINON.

Formule { Équiv. . . . . . $C^{12}H^2ClBrO^4$
Atom. . . . . . $C^6H^2ClBrO^2$.

Préparé par Lévy et Schultz en oxydant par l'acide nitrique étendu le chlorobromhydroquinon, qui résulte de l'action de l'acide bromhydrique sur le chloroquinon.

Il cristallise en prismes aiguillés, jaunes, solubles dans l'alcool, l'éther et la benzine, fusibles à 172°.

DICHLORODIBROMOQUINON.

Formule { Équiv. . . . . . $C^{12}Cl^2Br^2O^4$
Atom. . . . . . $C^6Cl^2Br^2O^2$.

En chauffant pendant quelque temps au bain-marie, avec du brome et de l'eau, une solution acétique du composé $C^{12}H^4Cl^2Az^2$, corps obtenu par Krause, en faisant réagir une solution d'hypochlorite de chaux sur le chlorure de p-phénylènediamine, le liquide se remplit bientôt de lamelles rhombiques, bronzées, que l'on purifie par cristallisation dans la benzine ou dans l'acide acétique, après des lavages à l'alcool.

Elles prennent sans doute naissance d'après l'équation suivante :

$$C^{12}H^4Cl^2Az^2 + 2Br^2 + 2H^2O^2 = 2AzH^4Br + C^{12}Cl^2Br^2O^4.$$

Ce dibromodichloroquinon ressemble au chloranile, à cela près que sa couleur

est plus foncée, qu'il fond à une température plus élevée et qu'il ne se volatilise qu'au voisinage de 200°.

Il est peu soluble dans l'alcool, même à l'ébullition; assez soluble dans l'acide acétique et dans la benzine.

Le chlorure stanneux le réduit et le transforme en dichlorodibromhydroquinon, corps qui se dépose dans l'alcool en aiguilles semblables à celles du tétrachlorhydroquinon.

Additionné d'une lessive de soude, le dichlorodibromoquinon fournit, lorsqu'on décompose par l'acide chlorhydrique, le sel de sodium formé de l'*acide monobromochloranilique* $C^{12}H^{2}ClBrO^{8}$, cristaux rouges qui sont anhydres s'ils se déposent au sein d'une dissolution concentrée, mais qui retiennent une molécule d'eau dans le cas contraire :

$$C^{12}Cl^{2}Br^{2}O^{4} + 2NaHO^{2} = ClNa + BrNa + C^{12}H^{2}ClBrO^{8}.$$

Il est probable que l'on préparerait d'autres quinons chlorobromés au moyen de produits de substitution résultant de l'action du chlore ou du brome sur le paraphénylène-diamine, quinons transformables en acides aniliques correspondants.

Le *m-dichloro-m-dibromoquinon*, en atomes

$$C^{6}\left\{\begin{array}{l} O^{2}(1:4) \\ Cl^{2}(2:6) \\ Br^{2}(3:5) \end{array}\right.$$

a été préparé par Lévy en faisant réagir le *m*-dichloroquinon avec du brome, le tout dissous dans l'acide acétique.

Il se sépare aussitôt des lamelles jaune d'or, qui cristallisent dans la benzine, en tables clinorhombiques allongées, rappelant celles du tétrachloroquinon.

Rapport des axes 1,445 : 1 : 3.0286. — Inclinaison = 74°,31′.

Le chlorure stanneux le transforme en *m*-dichloro-*m*-dibromhydroquinon, identique avec celui que Krause a obtenu en traitant par le brome le quinondichlorodiimide.

Avec la potasse, on obtient également l'acide chlorobromanilique de Krause.

D'après Benedick, il se produit des dérivés chlorés du quinon, notamment un quinon dibromodichloré, lorsqu'on ajoute à une solution alcoolique de quinon dibromé de l'hydroquinon en solution chlorhydrique concentrée. Le corps suivant prend naissance dans ces circonstances.

TRICHLOROBROMOQUINON.

$$\text{Formule}\left\{\begin{array}{ll} \text{Équiv.} \dots\dots & C^{12}Cl^{3}BrO^{4} \\ \text{Atom.} \dots\dots & C^{6}Cl^{3}BrO^{2}. \end{array}\right.$$

Dérivé de substitution préparé par Stenhouse en chauffant un vase clos, à 120-130°, le trichloroquinon avec du brome.

Il est préférable de traiter le trichloroquinon par l'acide bromhydrique, ce qui

fournit le trichlorobromhydroquinon, corps qui se dépose dans l'alcool en cristaux clinorhombiques, incolores, fusibles à 229°, fournissant le corps cherché par oxydation avec l'acide nitrique concentré :

$$C^{12}HCl^3(HBrO^4) + O^2 = H^2O^2 + C^{12}Cl^3BrO^4.$$

Le trichlorobromoquinon cristallise dans la benzine en prismes jaunes, sublimables à 160°, fusibles à une température beaucoup plus élevée. Il est très peu soluble dans l'éther et dans l'alcool, même bouillant.

Attaqué par la potasse caustique, il fournit l'acide monochlorobromanilique de Krause,

$$C^{12}H^2ClBrO^8.$$

Nitroquinon.

Formule { Équiv. . . . . . $C^{12}H^3(AzO^4)O^4$
Atom. . . . . . $C^6H^3(AzO^2)O^2$

Le nitroquinon a été préparé par Etard en faisant réagir l'acide chlorochromique sur la nitrobenzine, et en décomposant le produit formé par l'eau.

A cet effet, on fait tomber goutte à goutte 50 gr. d'acide chlorochromique dans 150 gr. environ de nitrobenzine, maintenue dans un ballon à une température de 150-170°. Pendant tout le temps de l'oxydation, il se dégage de l'acide chlorhydrique en abondance. Le résultat de l'opération est un corps brun, pâteux, que l'on prive de la nitrobenzine qu'il contient, par des lavages au sulfure de carbone. Il reste finalement une combinaison ayant pour formule :

$$C^{12}H^5(AzO^4).2Cr^2O^4Cl,$$

que l'on décompose par l'eau, ou mieux, par une solution étendue de potasse caustique :

$$C^{12}H^5(AzO^4).2Cr^2O^4Cl + H^2O^2 = 2HCl + 2Cr^2O^3 + C^{12}H^3(AzO^4)O^4.$$

Ce liquide aqueux, vert, exempt d'acide chromique, est soumis à l'ébullition, jusqu'à précipitation complète de l'oxyde chromique ; on filtre pour séparer cet oxyde, ce qui fournit une solution alcaline d'un brun foncé. Cette solution concentrée, sursaturée par de l'acide chlorhydrique, s'éclaircit et laisse déposer par le refroidissement des paillettes brillantes, d'un jaune brun, que l'on purifie par cristallisation, dans l'eau bouillante, après un lavage à l'eau froide.

Le nitroquinon cristallise en belles paillettes brillantes, solubles dans l'alcool ; il est moins facilement soluble dans le chloroforme, à peine dans le sulfure de carbone. Il fond à 232°, et se sublime à cette température en lamelles brillantes, d'un jaune brun très clair.

C'est un corps à fonction acide, car il se dissout dans les lessives alcalines, en fournissant une solution brune, précipitable par les acides étendus.

Les acides sulfureux et sulfurique, le sulfhydrate d'ammonium le dissolvent avec formation, sans doute, de combinaisons définies.

Il est à noter que le nitroquinon ne peut se préparer directement au moyen du quinon, l'acide nitrique fumant amenant la destruction de la molécule quinonique.

Combinaisons du quinon avec les phénols.

Phénoquinon.

$$\text{Formules}\left\{\begin{array}{ll}\text{Équiv.} \ldots & C^{36}H^{16}O^{8} = C^{12}H^{4}O^{4}(C^{12}H^{6}O^{2})^{2} \\ \text{Atom.} \ldots & C^{18}H^{16}O^{4} = C^{6}H^{4}O^{2}.2C^{6}H^{6}O.\end{array}\right.$$

Ce corps a été obtenu par Wichelhaus en oxydant le phénol par l'acide chromique. Il se forme encore en combinant directement le phénol avec le quinon.

Lorsqu'on mélange des solutions aqueuses de phénol (30 gr.) et d'acide chromique (75 gr.), il se sépare de l'hydrate de chrome. Après une demi-heure d'ébullition, en ayant soin d'agiter, on recueille à la distillation un liquide jaunâtre, que l'on épuise par l'éther; ce véhicule dissout le produit d'oxydation et l'abandonne à l'évaporation, sous forme d'une masse cristalline rouge, sublimable en cristaux aiguillés.

Nietzki dissout simplement à l'ébullition dans la ligroïne 1 p. de quinon et 2 p. de phénol.

Le phénoquinon est en aiguilles rouges avec des reflets verts; il fond à 71° et se volatilise aisément. Il est soluble dans l'eau, l'alcool, l'éther, la ligroïne.

Avec le brome, il donne du phénol bibromé; avec l'acide sulfureux, de l'hydroquinon.

Il se colore en bleu au contact d'un peu de potasse, et vert par la baryte ou l'ammoniaque. D'ailleurs, les alcalis et les acides le dédoublent facilement.

On ne peut prendre sa densité de vapeur, car il se dissocie et reproduit ses générateurs. Il s'altère à la longue spontanément.

Résoquinon.

$$\text{Formules}\left\{\begin{array}{ll}\text{Équiv.} \ldots & C^{24}H^{10}O^{8} = C^{12}H^{4}O^{4}(C^{12}H^{6}O^{4}) \\ \text{Atom.} \ldots & C^{12}H^{10}O^{4} = C^{6}H^{4}O^{2}.C^{6}H^{4}(OH)^{2}.\end{array}\right.$$

L'expérience démontre que le quinon peut fixer deux molécules d'un phénol monoatomique et une molécule d'un phénol diatomique.

Cette proposition est justifiée par la combinaison qu'il forme avec la résorcine,

combinaison que l'on obtient facilement en mélangeant à chaud des solutions benziniques équimoléculaires de quinon et de résorcine.

On obtient ainsi des aiguilles rouges, grenat foncé, avec des reflets verts, fondant vers 90° en s'altérant; assez solubles dans l'eau et dans l'alcool, moins solubles à froid dans la benzine.

QUINHYDRON.

Formules { Équiv. . . $C^{24}H^{10}O^{8} = C^{12}H^{4}O^{4}(C^{12}H^{6}O^{4})$
Atom. . . $C^{12}H^{10}O^{4} = C^{6}H^{4}O^{2},C^{6}H^{4}(OH)^{2}$.

Syn. : *Hydroquinon vert.*

Ce composé, l'un des plus beaux de la chimie organique, a été découvert par Woehler en 1843[1].

Lorsqu'on mélange des dissolutions de quinon et d'hydroquinon, le quinhydron se précipite sous forme de magnifiques aiguilles vertes.

Les mêmes cristaux s'obtiennent, du reste, lorsqu'on soumet l'hydroquinon à des agents oxydants suffisamment ménagés, comme le chlore aqueux, le chlorure ferrique, l'acide azotique, le nitrate d'argent, le chromate de potassium. Avec le nitrate d'argent, il se dépose en même temps de l'argent métallique; avec le chromate, de l'oxyde de chrome :

$$2C^{12}H^{6}O^{4} + O^{2} = H^{2}O^{2} + C^{24}H^{10}O^{8}.$$

Inversement, le quinon fournit la même combinaison lorsqu'on ajoute à sa solution saturée du gaz sulfureux, en ayant soin de ne pas faire agir un excès de ce dernier, afin de ne pas transformer tout le quinon en hydroquinon incolore :

$$2C^{12}H^{4}O^{4} + S^{2}O^{4} + 2H^{2}O^{2} = S^{2}H^{2}O^{8} + C^{24}H^{10}O^{8}.$$

Le quinhydron se produit encore en additionnant une solution de quinon de protochlorure d'étain, de cristaux de protosulfate de fer, de zinc métallique et d'un peu d'acide sulfurique, ou sous l'influence d'un courant galvanique dans un milieu acide, etc.

Toutes les fois qu'il prend naissance au sein d'un liquide, il se sépare à l'état cristallisé, en cristaux minces, verts, très longs, rappelant ceux de la murexide, mais plus beaux et plus brillants, avec un éclat qui rappelle celui des ailes de certains coléoptères ou des plumes du colibri.

Il fond aisément sous forme d'un liquide brun, puis se volatilise partiellement, en dégageant du quinon qui se sublime en cristaux jaunes. Sa saveur est styptique, désagréable.

Il est peu soluble dans l'eau, mais il s'y dissout assez facilement à chaud, et il est altéré à l'ébullition. Il est soluble dans l'alcool et dans l'éther, en fournissant des solutés jaunes, moins facilement dans le chloroforme, insoluble dans la ligroïne. (Hesse).

1. *Ann. der Chem. und Pharm.*, t. LXV, p. 354 t. LI, p. 152.

L'ammoniaque le dissout avec une teinte d'un vert foncé qui brunit à l'air ; à l'évaporation, on n'obtient plus alors qu'une masse brune, entièrement amorphe.

Chauffé à 100° avec de la benzine, en vase clos, il donne une soluté jaune qui abandonne, par le refroidissement, de l'hydroquinon incolore.

La solution alcoolique n'est pas précipitée par l'acétate de plomb ; le nitrate d'argent ne la précipite pas non plus, mais en présence d'un peu d'ammoniaque, le sel est immédiatement réduit.

L'acide sulfureux réduisant aisément le quinhydron pour l'amener à l'état d'hydroquinon incolore, et celui-ci étant sans action sur une solution d'iode, on en déduit un moyen facile pour doser le quinon et pour fixer la formule du quinhydron, formule qui a été fort controversée. Pour cela, il suffit d'employer une solution titrée d'acide sulfureux et d'évaluer l'acide employé en excès au moyen d'une solution titrée d'iode. Cette méthode a été utilisée par Nietzki pour confirmer l'exactitude de la formule $C^{24}H^{10}O^{8}$, adoptée par Woehler et Liebermann, et pour faire rejeter la formule $C^{36}H^{14}O^{12}$, proposée plus récemment par Wichelhaus.

En effet, ces deux formules, qui ne diffèrent que par leur teneur en hydrogène, peuvent s'écrire respectivement :

$$C^{36}H^{15}O^{12} \quad \text{et} \quad C^{36}H^{14}O^{12}.$$

Le premier corps exige seulement 3 équivalents d'hydrogène pour donner l'hydroquinon, tandis que le deuxième en exige quatre. Or, l'expérience a démontré à Nietzki qu'il fallait seulement 3 équivalents d'hydrogène pour transformer le quinhydron en hydroquinon, et que, par conséquent, la formule de Wichelhaus doit être rejetée.

Le quinhydron est susceptible de produire quelques combinaisons en dehors de ces dérivés de substitution.

Par exemple, suivant Wichelhaus, on obtient un éther diméthylique, $C^{40}H^{20}O^{12}$, en atomes

$$C^{20}H^{20}O^{6} = C^{6}H^{4}O^{2}(OH.C^{6}H^{4}.OCH^{3})^{2},$$

lorsqu'on ajoute l'éther méthylique de l'hydroquinon à du quinon dissous dans la ligroïne :

$$2[C^{2}H^{2}(C^{12}H^{6}O^{4})] + C^{12}H^{4}O^{4} = C^{40}H^{20}O^{12}.$$

Ce corps cristallise en prismes noirâtres, à éclat métallique, d'un rouge brun par réflexion ; l'eau chaude le dissout, mais en le décomposant.

L'acide sulfureux le dédouble en donnant une molécule d'hydroquinon pour deux molécules d'éther méthylique hydroquinonique (Wichelhaus, Hesse).

Dérivés chlorés du quinhydron.

Les dérivés chlorés du quinhydron ne se forment ni par l'action du quinon sur les hydroquinons chlorés, ni par celle de l'hydroquinon sur les quinons chlorés : dans les deux cas il se forme du quinhydron.

On les obtient par l'union des dérivés chlorés du quinon et de l'hydroquinon.

Dichloroquinhydron.

Formules { Équiv. . . $C^{24}H^{4}Cl^{6}O^{8}$.
Atom. . . $C^{12}H^{4}Cl^{6}O^{4}$.

Il a été préparé par Wœhler en oxydant le chlorhydroquinon par le perchlorure de fer. Il se forme directement par l'union du chloroquinon avec le chlorhydroquinon, et aussi, comme produit principal, en faisant réagir l'acide chlorhydrique sur le quinon. (Staedeler.)

Il se précipite ordinairement sous forme d'un liquide huileux, qui ne tarde pas à se transformer en une masse cristalline brunâtre, sublimable en aiguilles brunes. Il possède à un haut degré la propriété de colorer la peau en rouge pourpre.

Tétrachloroquinhydron.

Formules { Équiv. . . $C^{24}H^{6}Cl^{4}O^{8} + 2H^{2}O^{2}$.
Atom. . . $C^{12}H^{6}Cl^{2}O^{4} + 2H^{2}O$.

Obtenu par Staedeler en faisant digérer le dichloroquinon avec un soluté de dichloroquinhydron, ou encore en attaquant par le perchlorure de fer le dichloroquinhydron.

Il cristallise en prismes ou en longues aiguilles d'un brun noir, contenant deux molécules d'eau de cristallisation, qu'il perd sous une cloche sulfurique, en prenant une teinte jaunâtre.

Il est à peine soluble dans l'eau, donne avec l'alcool et l'éther des solutions jaunes, fond à 70° en perdant son eau de cristallisation. A l'état anhydre, il ne fond plus qu'à 120°, en formant un liquide rouge, qui reproduit les générateurs à une température plus élevée.

Il se dissout dans l'ammoniaque en donnant naissance à une solution d'un jaune de chrome.

Hexachloroquinhydron.

Formules { Équiv. . . $C^{24}H^{8}Cl^{2}O^{8}$
Atom. . . $C^{12}H^{8}Cl^{2}O^{4}$.

Ce corps a été préparé par Woskresensky en faisant passer du chlore dans une solution de quinon[1].

1. *Journ. für prakt. Chem.*, t. XVIII, p. 419.

Il se forme encore lorsqu'on traite le trichlorohydroquinon par l'azotate d'argent ou le perchlorure de fer. (Staedeler).

Il cristallise en lames jaunes, peu solubles dans l'eau bouillante, facilement dans l'alcool bouillant.

D'après Graebe, le trichlorhydroquinon, sous l'influence des oxydants, se convertit en trichloroquinon, mais si l'on emploie de l'acide nitrique froid en quantité insuffisante, il se forme de l'hexachlorhydroquinhydron, qui se sépare sous forme d'aiguilles noires.

Octochloroquinhydron.

Formules { Équiv. . . $C^{24}H^{2}Cl^{8}O^{8}$.
{ Atom. . . $C^{12}H^{2}Cl^{8}O^{4}$.

Corps qui se forme, suivant Staedeler, lorsqu'on traite le tétrachlorhydroquinon par le perchlorure de fer, l'acide nitrique étendu ou l'azotate d'argent.

Il est sous forme de cristaux tabulaires, jaunâtres.

PYROGALLOQUINON.

Formules { Équiv. . . $C^{36}H^{14}H^{16}$.
{ Atom. . . $C^{18}H^{14}O^{8} = C^{6}H^{4} \langle {}^{O.O.C^{6}H^{3}(OH)^{2}}_{O.O.C^{6}H^{3}(OH)^{2}}$.

Syn. : *Purpurogalline*.

Ce dérivé prend naissance dans plusieurs circonstances :

En oxydant le pyrogallol par l'azotate d'argent, le permanganate de potassium en solution acide (A. Girard), l'acide chromique (Wichelhaus) ;

En abandonnant à air libre une solution aqueuse de pyrogallol additionnée de gomme arabique (Stenhouse), ou de phosphate de soude (Lœw).

En mélangeant des solutions aqueuses de quinon et de pyrogallol (Wichelhaus).

Pour le préparer, on dissout 60 grammes de permanganate de potassium dans un litre d'eau, on ajoute 55 grammes d'acide sulfurique, puis on laisse tomber le soluté, goutte à goutte, dans une solution concentrée d'acide pyrogallique, en évitant toute élévation notable de température. La solution pyrogallique se colore immédiatement en jaune foncé, et même en brun si l'action est trop vive; il se fait une vive effervescence, due à de l'acide carbonique et à de l'oxyde de carbone, ainsi qu'à des vapeurs d'acétone, lorsqu'on opère trop brusquement ; enfin, il se dépose des flocons cristallins d'un rouge orangé. On lave ces flocons avec un peu d'eau, et on les fait cristalliser dans l'alcool ou par sublimation.

Le rendement est de 12 à 15 pour 100 du poids du pyrogallol (A. Girard).

Le pyrogalloquinon sublimé se présente sous forme de belles aiguilles d'un rouge grenat, plus colorées et plus brillantes que les aiguilles d'alizarine; il se

sublime vers 200°, en se décomposant partiellement. Il est peu soluble dans l'eau, plus soluble dans l'alcool, et surtout dans l'éther et la benzine, en donnant dans tous les cas des solutions jaunes.

L'acide sulfurique le dissout pour former des aiguilles cramoisies, aisément décomposables par l'eau. La plupart des acides se comportent de la même manière.

L'attaque est vive au contact de l'acide nitrique ; s'il est concentré, il peut y avoir inflammation, alors que l'acide ordinaire engendre de l'acide picrique.

Au contact des alcalis et de l'ammoniaque, il y a production d'une belle coloration d'un bleu foncé, mais fugitive ; car au bout de quelques instants la liqueur verdit et prend finalement une teinte jaune. L'eau de chaux et l'eau de baryte font apparaître un bleu violacé, qui ne tarde pas à disparaître.

Le sulfate d'alumine ne modifie pas la teinte jaune des solutions de purpurogalline ; mais si l'on ajoute de l'ammoniaque, il se précipite bientôt une laque d'un bleu violet, qui passe peu à peu au brun. L'acétate de plomb précipite ces solutions en brun rouge ; avec l'azotate d'argent, la coloration d'un bleu violacé devient brune et l'argent est ramené à l'état métallique. Le chlorure d'or les colore en roug carmin très vif, coloration qui fait bientôt place à une teinte brune et à un dépôt d'or métallique.

Tous ces faits démontrent que le pyrogalloquinon, stable dans un milieu acide, s'oxyde rapidement en présence des bases.

C'est une matière tinctoriale énergique, qui teint rapidement et profondément les tissus mordancés, mais dont les couleurs n'ont qu'un faible éclat. Avec les mordants de fer on obtient des tons noirs et bruns ; avec ceux d'alumine, des tons d'un rouge brun ou de bois. (A. Girard.)

Dérivés azotés et amidés.

Schultz a proposé de donner le nom de *quinonamines* aux composés encore peu connus qui résultent de l'action de l'ammoniaque et des amines sur les quinons. Exemple : le quinonamide de Woskresensky, le quinonanilide d'Hofmann ; le bromoquinonamide, l'acide bibromoquinonamique et le bibromophénylamide de Stenhouse ; le bichloroquinonamide et l'acide bichloroquinonamique de Laurent et d'Erdmann ; le bichloroquinonanilide de Hess et Hofmann, etc.

Tous ces composés sont caractérisés par leur mode de formation à froid, sous l'influence de l'ammoniaque et des amines sur les solutions aqueuses ou alcooliques des quinons correspondants.

Quinonamide.

Formules { Équiv. . . $C^{12}H^5AzO^2 + Aq(?)$.
Atom. . . $C^6H^5AzO + Aq(?)$.

D'après Woskresensky, lorsqu'on fait passer un courant de gaz ammoniac dans un tube de verre rempli de quinon, la masse prend peu à peu une couleur verdâtre, il s'élimine de l'eau, et, au bout de quelques instants, on obtient une belle masse cristalline d'un vert émeraude, que l'eau décompose rapidement en donnant une solution presque noire.

La réaction a sans doute lieu d'après l'équation suivante :

$$C^{12}H^4O^4 + AzH^3 = H^2O^2 + C^{12}H^5AzO^2.$$

Ce produit a donné à l'analyse les chiffres suivants :

			Calcul.
Carbone.	62,17	62,95	62,1
Hydrogène	4,7	4,96	5,31

Avec une solution alcoolique d'ammoniaque le quinon laisse précipiter une poudre brune qui paraît répondre à la formule $3C^{12}H^4O^2(AzH^3)$. (Krupp, Schultz.)

Quinonchlorimide.

Formules { Équiv. . . $C^{12}H^4ClAzO^2$
Atom. . . $C^6H^4ClAzO = C^6H^4\langle^{OAzCl}_{O}$

Syn. : *Chlorazophénol.*

Pour préparer ce corps, Schmidt et Bennewitz conseillent d'ajouter goutte à goutte, et en remuant, une solution concentrée de chlorure de chaux sur 3 grammes seulement d'amidophénol en solution chlorhydrique moyennement concentrée. Dès les premières gouttes il se dépose des flocons cristallins, qui se dissolvent par l'agitation, et le soluté se colore en violet. Il arrive un moment où les flocons ne se redissolvent plus, leur proportion augmente graduellement et la coloration passe brusquement du violet au jaune, ce qui marque le terme de la réaction :

$$C^{12}H^5(AzH^2)O^2 + 4Cl = 3HCl + C^{12}H^4ClAzO^2.$$

On lave le dérivé chloré avec un peu d'eau et on le sèche sous une cloche sulfurique. On peut aussi le purifier en le distillant dans un courant du vapeur d'eau : il se condense alors en gouttelettes oléagineuses qui se concrètent en masses cristallisées. Toutefois, une partie du produit se décompose et il reste un liquide brun.

On peut remplacer le chlorure de chaux par un courant de chlore, mais il est difficile de saisir le moment précis où la réaction est terminée.

Hirsch conseille d'ajouter la solution concentrée de chlorure de chaux dans 80 grammes environ d'une solution formée de 50 grammes de chlorhydrate de *p*-amidophénol et de 21 p. d'eau, jusqu'à ce que la coloration violette devienne jaune. On épuise avec de l'éther, on chasse celui-ci et on fait cristalliser le résidu dans l'acide acétique glacial. Il est bon de tenir toujours la solution légèrement acide et d'éviter toute élévation notable de température.

La quinon-chlorimide est peu soluble dans l'eau froide, soluble dans l'eau bouillante, l'alcool, l'éther, le chloroforme, l'acide acétique, dernier dissolvant qui l'abandonne en belles aiguilles jaunes, groupées en faisceaux. Dans les cristallisations, il se produit toujours des pertes notables par volatilisation.

Il fond à 84,7-85°. Son odeur rappelle celle du quinon, avec lequel il partage la propriété de colorer la peau en brun. Les alcalis et l'acide sulfurique le décomposent en donnant naissance à des produits de nature ulmique. Bouilli avec de l'eau, il se dédouble en chlorure d'ammonium et en quinon.

Mis en suspension dans l'eau, il disparaît sous l'influence d'un courant de gaz sulfureux, puis il se dépose en longue aiguilles blanches qui finissent par envahir tout le liquide, lequel contient alors de l'acide sulfurique et de l'acide chlorhydrique. Ces cristaux représentent un acide sulfoconjugué, l'*acide amidophénosulfureux*, identique avec celui qui résulte de l'acide sulfurique fumant sur l'amidophénol.

Lorsqu'on le dissout dans un excès de phénol et que l'on ajoute un peu d'acide sulfurique, la masse se colore en brun rouge, en donnant avec la potasse une coloration bleuâtre.

Il est à remarquer qu'on n'arrive à aucun résultat satisfaisant lorsque l'on cherche à attaquer le *m*-amidophénol par le chlorure de chaux.

Quinon-dichlorodiimide.

Formules { Équiv. . . . $C^{12}H^4Cl^2Az^2$.
Atom. . . . $C^6H^4Cl^2Az^2 = C^6H^4\langle$ AzCl | AzCl.

Obtenu par Krause en décomposant une solution de chlorure de *p*-phénylène-diamine par l'hypochlorite de chaux.

A cet effet, on dissout deux grammes de chlorure dans une petite quantité d'eau, on ajoute quelques gouttes d'acide chlorhydrique, puis une solution de chlorure de chaux, jusqu'à ce que le précipité formé soit complètement blanc.

Il faut trois molécules de chlore pour une molécule de chlorure de phénylène-diamine. Si l'on ajoute une trop faible quantité d'hypochlorite ou si l'on néglige d'aciduler, il se forme des matières colorantes bleues qui se mêlent au produit de la réaction. Avec un excès d'hypochlorite, on obtient par cristallisation dans l'alcool un corps monochloré, décomposable à 110°.

Le précipité blanc, obtenu comme il vient d'être dit, est purifié par cristallisation dans l'alcool. Il répond à la formule $C^{12}H^{4}Cl^{2}Az^{2}$ et l'équation qui lui donne naissance, en partant du quinon, est la suivante :

$$C^{12}H^{2}Cl^{2}O^{4} + 2AzH^{3} = 2H^{2}O^{2} + C^{12}H^{4}Cl^{2}Az^{2}.$$

C'est un corps à peine soluble dans l'eau froide, fort peu dans l'eau bouillante, qui l'abandonne par refroidissement en belles aiguilles incolores. On peut l'obtenir en aiguilles par distillation dans un courant de vapeur d'eau, mais il se décompose partiellement.

Il possède une odeur aromatique particulière, attaque la peau qu'il colore en brun. Il détone vers 124° ; cependant, en le chauffant rapidement, il peut entrer en fusion, et, par le refroidissement, il fournit des cristaux qui ont perdu leur propriété détonante.

Il se dissout dans l'acide nitrique fumant et dans l'acide sulfurique ; l'eau le précipite de ces dissolutions, si ces dernières n'ont pas été chauffées ou abandonnées pendant longtemps à elles-mêmes.

Il possède des propriétés oxydantes énergiques, car des traces suffisent pour bleuir l'iodure de potassium amidonné et additionné d'acide chlorhydrique.

Il s'unit à l'acide chlorhydrique pour former des aiguilles d'un rouge clair, ayant la composition du tétrachlorure de *p*-phénylène-diamine.

Enfin, avec le brome et l'eau, en solution acétique, il se transforme en dichlorodibromoquinon, $C^{12}Cl^{2}Br^{2}O^{4}$.

Suivant Krause, lorsqu'on traite par l'eau de brome le chlorure de *p*-phénylène-diamine, on obtient le *quinon-dibromodiimide*, $C^{12}H^{4}Br^{2}Az^{2}$, corps cristallisable qui fond vers 86°.

Dianilidoquinon.

Formules { Équiv. . . . $C^{36}H^{14}Az^{2}O^{4}$.
Atom. . . . $C^{18}H^{14}Az^{2}O^{2} = (AzH,C^{6}H^{5})^{2}C^{6}H^{2}O^{2}$.

Syn. : *Quinonanilide.*

Ce corps prend naissance, en même temps que l'hydroquinon et une matière rouge, lorsqu'on fait bouillir une dissolution alcoolique de quinon et d'aniline :

$$3C^{12}H^{4}O^{4} + 2C^{12}H^{7}Az = 2C^{12}H^{6}O^{4} + C^{36}H^{14}Az^{2}O^{4}.$$

Masse rouge, à reflets métalliques, se dissolvant dans l'acide sulfurique avec une coloration qui rappelle celle de la fuchsine ; elle est réduite par le chlorure stanneux. (Hoffmann, Knapp et Schultz, Wichelhaus.)

Chlorodianilidoquinon.

Formules { Équiv. . . . $C^{36}H^{13}ClAz^{2}O^{4}$.
Atom. . . . $C^{18}H^{13}ClAz^{2}O^{2} = (AzH.C^{6}H^{5})^{2}C^{6}Cl^{2}O^{2}$.

Dérivé obtenu par Neuhöffer et Schultz en chauffant avec de l'aniline une solution alcoolique de trichloroquinon.

Masse d'un rouge brun, à reflets métalliques, qui se dissout dans l'acide sulfurique avec une coloration bleue. Elle donne par sublimation un corps rouge, soluble dansl'alcool ; les corps réducteurs la transforment en chlorodianilidohydroquinon.

Dichlorodiamidoquinon.

Formules { Équiv. . . . $C^{12}H^{4}Cl^{2}Az^{2}O^{4}$.
Atom. . . . $C^{6}H^{4}Cl^{2}Az^{2}O^{2} = (AzH^{2})^{2}C^{6}Cl^{2}O^{2}$.

Syn. : *Chloranilamide, — Dichloroquinonamide.*

Lorsqu'on chauffe légèrement un mélange de quinon perchloré et d'alcool ammoniacal, la liqueur devient rouge brun, une partie se dissout à l'état de dichloroquinonate d'ammonium, tandis qu'une autre portion reste sous forme d'un précipité rouge brun ; on lave ce dernier avec de l'alcool, on le dissout ensuite dans ce liquide, en y ajoutant un peu de potasse, et on chauffe légèrement. Dès que la dissolution est opérée, on filtre, s'il est nécessaire ; puis, pendant qu'elle est encore chaude, on neutralise l'alcali par un acide : il se forme un précipité rouge brun, d'autant plus beau que l'on a employé plus d'alcool et que la dissolution a été plus chaude. Il ne faut cependant pas trop chauffer en présence de l'alcali, celui-ci attaquant alors le produit.

Le dichlorodiamidoquinon est sous forme d'une poudre cristallisée, aciculaire, d'un rouge foncé, à reflets presque métalliques. Il est insoluble dans l'eau, à peine soluble dans l'alcool et dans l'éther. Chauffé avec précaution sur une lame de verre, il se sublime en partie, tandis qu'une autre portion se détruit.

L'acide chlorhydrique, même bouillant, ne l'attaque pas ; l'acide sulfurique concentré le dissout avec une couleur violacée, l'eau le précipitant presque en totalité ; la potasse bouillante l'attaque avec dégagement d'ammoniaque et formation de chloranilate de potassium [1].

L'acide nitrique l'oxyde avec production d'acide oxalique et de chloropicrine.

1. Laurent, *Rev. scient.*, t. XIX, p. 241 ; 1845.

Dichlorodianilidoquinon.

Formules { Équiv. . . . $C^{36}H^{12}Cl^{2}Az^{2}O^{4}$.
Atom. . . . $C^{18}H^{12}Cl^{2}Az^{2}O^{2} = (AzH.C^{6}H^{5})^{2}C^{6}Cl^{2}O^{2}$.

Pour préparer ce composé, il suffit de faire bouillir le chloranile avec de l'aniline, en présence de l'alcool. (Hesse, Hofmann, Knapp et Schultz.)

Il est en lamelles d'un brun noir, sublimables sans décomposition, à peine solubles dans l'eau bouillante, se dissolvant assez bien à chaud dans la benzine et l'acide acétique.

L'acide sulfurique le dissout avec une coloration d'un bleu violacé ; mais, à 100°, il y a formation d'un acide sulfoné, insoluble dans l'eau.

Il est très soluble dans la potasse ; bouilli avec une dissolution concentrée, il dégage de l'aniline et il se forme un sel acalin, dont l'acide est insoluble dans l'eau.

Les corps réducteurs le transforment en dichlorodianilidohydroquinon.

Suivant Schmitt et Andresen, le dichlorodianilidoquinon prend naissance lorsqu'on traite par l'aniline une solution alcoolique de trichloroquinon-chlorimide ; le mélange se colore fortement et laisse déposer des feuillets jaunes, que l'on purifie par des lavages à l'alcool et par des cristallisations dans la benzine. Ainsi préparé, ce corps est insoluble dans l'eau, peu soluble dans l'alcool et dans l'éther ; il se dissout dans l'acide sulfurique avec une coloration bleu foncé.

Dichloroquinon-diorthoxy éthylanilide.

Formules { Équiv. . . . $C^{44}H^{20}Cl^{2}O^{4}$.
Atom. . . . $C^{22}H^{20}Cl^{2}O^{2} = C^{6}Cl^{2}O^{2}[AzH.C^{6}H^{4}O.C^{2}H^{5}]^{2}$.

Schmitt et Andresen ont obtenu ce corps en remplaçant dans la préparation précédente, l'aniline par l'*o*-amidophénétol ; on opère d'ailleurs exactement de la même manière.

Il cristallise en prismes d'un brun foncé, brillants, fondant vers 200° pour donner une huile brune. Il se comporte comme le précédent vis-à-vis des dissolvants.

OXYQUINON.

Formules { Équiv. . . . $C^{12}H^{4}O^{6} = C^{12}H^{2}O^{4}(H^{2}O^{2})$
Atom. . . . $C^{6}H^{4}O^{3} = C^{6}H^{3}O^{2}(OH)$.

Ce nom a été donné par Malin au corps qui se forme dans l'attaque de l'acide

rufigallique par la potasse. Cet acide devrait perdre de l'acide carbonique pour engendrer du quinon :

$$C^{14}H^{4}O^{8} - C^{2}O^{4} = C^{12}H^{4}O^{4}.$$

Suivant Malin, il se dégage seulement de l'oxyde de carbone :

$$C^{14}H^{4}O^{8} - C^{2}O^{2} = C^{12}H^{4}O^{6}.$$

A 6 p. d'acide rufigallique on ajoute 15 p. de potasse caustique additionné d'un peu d'eau, puis on chauffe jusqu'à ce qu'il se produise un abondant dégagement d'hydrogène. On étend d'eau, on sursature par l'acide sulfurique et on agite avec de l'éther, véhicule qui abandonne à l'évaporation des cristaux que l'on purifie par cristallisation dans l'eau.

On obtient ainsi un corps cristallisé, soluble dans l'alcool et dans l'éther, à réaction acide, réduisant les sels d'argent et les solutions alcalines de cuivre.

Comme les corps réducteurs ne peuvent le transformer en quinon, on doit conserver quelques doutes sur sa véritable nature.

En oxydant l'*o*-anisidine, Mülhauser a obtenu un corps qu'il a appelé *métoxyquinon*, répondant à la formule d'un *éther méthylique de l'oxyquinon*, $C^{2}H^{2}(C^{12}H^{4}O^{6})$; en atomes,

$$CH^{3}O.C^{6}H^{3}O^{2}.$$

Pour préparer ce corps, on ajoute à 300 grammes d'eau 80 grammes d'acide sulfurique, 14 grammes d'anisidine, puis, après refroidissement, 35 grammes de dichromate de potassium ; l'oxydation terminée, on épuisse la masse noire par l'éther, véhicule qui abandonne des cristaux foncés, qu'on ne peut guère avoir suffisamment purs que par sublimation.

Le métoxyquinon est alors en aiguilles jaunes, fusibles à 138°, et doué d'une odeur piquante rappelant celle du quinon.

L'étude de ce corps est à reprendre.

ACIDE TANNOMÉLANIQUE.

Formules { Équiv. . . . $C^{12}H^{4}O^{6}$ (?)
Atom . . . . $C^{6}H^{4}O^{3}$.

Lorsqu'on fait bouillir l'acide gallotannique avec un excès de potasse, au contact de l'air, le liquide se colore en brun et contient alors de l'acide tannomélanique (Büchner). On sursature le produit par l'acide acétique, on l'évapore au bain-marie et on épuise le résidu par l'alcool pour en extraire l'acétate de potassium, ainsi que l'acide gallique non transformé. On reprend ce qui reste par l'eau, on ajoute de l'acide acétique et on précipite par un excès d'acétate de plomb. Il se précipite un sel plombique, d'un brun noir, qui paraît répondre à la formule

$$3C^{12}H^{3}PbO^{6} + 2(PbHO^{2}).$$

Si l'on admet que l'acide correspondant au sel plombique renferme $C^{12}H^{4}O^{6}$, on trouve que l'acide tannomélanique dérive de l'acide gallique par fixation de deux équivalents d'oxygène, avec élimination d'une molécule d'eau et d'une molécule d'acide carbonique :

$$C^{14}H^{6}O^{10} + O^{2} = C^{12}H^{4}O^{6} + C^{2}O^{4} + H^{2}O^{2}.$$

En oxydant une solution alcoolique d'aldéhyde salicylique, il se forme un acide noir, ***acide mélanique***, dont l'analyse conduit à la formule. $C^{12}H^{4}O^{6}$ (Piria.)

DIOXYQUINON.

Formules { Équiv. . . . $C^{12}H^{4}O^{8}$.
Atom. . . . $C^{6}H^{4}O^{4} = (OH)^{2}.C^{6}H^{2}O^{2}$.

Ce corps n'est pas connu à l'état de liberté, mais on a décrit plusieurs de ses dérivés, notamment les corps ci-dessous.

1°

Éther diméthylique.

Formules { Équiv. . . . $C^{16}H^{8}O^{8} = \begin{cases} C^{2}H^{2}(C^{12}H^{4}O^{8}) \\ C^{2}H^{2} \end{cases}$
Atom. . . . $C^{8}H^{8}O^{4} = (CH^{3}O)^{2}.C^{6}H^{2}O^{2}$.

Corps obtenu par Hofmann en soumettant à l'oxydation l'éther diméthylique du propylpyrogallol ou l'acétate de l'éther diméthylique du pyrogallol. (Hofmann.)

Il cristallise en aiguilles jaunes et donne par réduction un composé ayant pour formule, $C^{16}H^{10}O^{8}$, cristallisant en aiguilles rouges.

Le *dérivé dibromé*, $C^{16}H^{6}Br^{2}O^{8}$, en atomes

$$C^{8}H^{6}Br^{2}O^{4} = (CH^{3}O)^{2}.C^{6}Br^{2}O^{2},$$

cristallise en aiguilles rouges, fusibles à 175°. (Hofmann.)

2°

Dichlorodioxyquinon.

Formules { Équiv. . . . $C^{12}H^{2}Cl^{2}O^{8}+H^{2}O^{2}$.
{ Atom. . . . $C^{6}H^{2}Cl^{2}O^{4}+H^{2}O=(OH)^{2}.C^{6}Cl^{2}O^{2}+H^{2}O$.

Syn. : *Acide chloranilique. — Acide dichloroquinonique.*

Ce corps a été découvert par Erdmann, en 1841, en dissolvant le chloranile dans une dissolution étendue de potasse :

$$C^{12}Cl^{4}O^{4}+4KHO^{2}=2KCl+2H^{2}O^{2}+C^{12}Cl^{2}K^{2}O^{8}.$$

Il se forme encore, suivant Graebe, en faisant réagir la potasse sur le trichloroquinon :

$$2C^{12}HCl^{3}O^{4}+3KHO^{2}=C^{12}H^{3}Cl^{3}O^{4}+KCl+H^{2}O^{2}+C^{12}Cl^{2}K^{2}O^{8}.$$

Pour le préparer, Stenhouse conseille d'opérer de la manière suivante :

A 5 p. de chloranile arrosé d'un peu d'alcool, on ajoute 6 p. de potasse dissoute dans 150 p. d'eau froide; on laisse reposer quelques heures en agitant de temps en temps, jusqu'à ce que le chloranile ait disparu et qu'il commence à se déposer des aiguilles formées du sel potassique. On ajoute alors au soluté 12 à 15 p. de chlorure de sodium, ce qui détermine la précipitation du sel organique. On lave le chloronilate ainsi obtenu à l'eau salée, on le dissout dans l'eau bouillante, on le précipite de nouveau par le sel marin et on le fait cristalliser dans l'eau.

Pour avoir l'acide libre, on dissout le sel potassique dans quarante fois son poids d'eau bouillante et on ajoute de l'acide chlorhydrique : il se sépare bientôt des lamelles brillantes, d'un jaune pâle.

Le rendement est de 65 à 67 pour 100 du chloranile employé (Stenhouse). Les autres alcalis, ainsi que les terres alcalines, agissent sur le chloranile à la manière de la potasse, mais le rendement est moins satisfaisant.

L'acide chloranilique se dissout dans l'eau, à laquelle il communique une coloration violette; les acides sulfurique et chlorhydrique décolorent le soluté, par suite de la précipitation du composé chloré.

L'acide nitrique concentré le transforme en chloropicrine, qui distille, et en acide oxalique.

Si à 3 p. de brome on ajoute en suspension dans l'eau 2 parties d'acide, celui-ci disparaît peu à peu en formant un soluté jaune. En ajoutant encore deux parties de brome, la température s'élève, et il se dépose après 24 heures, un produit qui cristallise dans le sulfure de carbone en grands prismes incolores, auxquels on a attribué la formule

$$C^{12}HCl^{2}O^{2}.Br^{3}.$$

Ce composé chlorobromé, que l'alcool dissout en le décomposant partiellement, fond à 79°,5 et peut être distillé sans altération. (Stenhouse.)

Le dichlorodioxyquinon joue le rôle d'un acide bibasique; les sels alcalins se dissolvent dans l'eau avec une coloration violette intense, les autres sels étant peu solubles ou insolubles.

Le *sel d'ammonium* se forme directement en attaquant le quinon perchloré par l'ammoniaque.

Il est neutre et les cristaux ressemblent à ceux du sel suivant.

Le *sel de potassium*, $C^{12}Cl^{2}K^{2}O^{8} + H^{2}O^{2}$, se dépose à l'état cristallisé d'une manière si complète, par le refroidissement d'une solution de quinon perchloré dans la potasse caustique, que l'eau même conserve à peine une teinte rougeâtre.

Purifié par cristallisation dans l'eau, il retient une molécule d'eau qu'il ne perd pas à 100°. Chauffé sur une lame de platine, il brûle en donnant lieu à une petite détonation et en exhalant des vapeurs pourpres. Il se dissout dans l'eau et dans l'alcool en donnant des solutions d'une teinte pourpre qui tire sur le violet.

Le perchlorure de phosphore l'attaque et le ramène à l'état de chloranile.

Le *sel de sodium* cristallise en aiguilles qui retiennent quatre molécules d'eau de cristallisation, dont deux sont susceptibles d'être enlevées sous une cloche sulfurique.

Le *sel de baryum* se prépare avec le chlorure de baryum. Il est sous forme de paillettes micacées, d'un rouge brun, peu solubles, même dans l'eau bouillante. Il retient trois molécules d'eau de cristallisation. (Hesse.)

Le *sel de cuivre* est un précipité brun verdâtre; le *sel de plomb*, un précipité brun.

Le *sel de fer* est un corps noirâtre, qui se prépare avec le nitrate ferrique, les sels ferreux n'étant pas précipités par le chloranilate de potassium.

Le *sel d'argent* s'obtient en mélangeant le sel de potasse dissous avec une solution de nitrate d'argent. Corps pulvérulent, d'un brun rouge, qui n'est que fort peu soluble dans l'eau, à laquelle il communique cependant une teinte rougeâtre.

Le *sel mercureux* est un précipité brun jaunâtre qui se prépare avec le nitrate mercureux, le sublimé ne donnant pas de précipité.

L'*éther chloranilique*, $\begin{matrix} C^{4}H^{4} \\ C^{4}H^{4} \end{matrix} (C^{12}H^{2}Cl^{2}O^{8})$, en atomes

$$C^{10}H^{10}Cl^{2}O^{4} = (C^{2}H^{5}O)^{2}.\dot{C}^{6}Cl^{2}O^{2},$$

se prépare au moyen de chloranilate d'argent et de l'iodure d'éthyle (Stenhouse). Il cristallise en prismes aplatis, d'un jaune pâle, fusibles à 107°. Il est soluble dans l'alcool, la benzine, le pétrole léger, le sulfure de carbone et l'éther; l'eau bouillante n'en prend que de petites quantités.

Le *tétrachlorotétraoxyquinhydron*, $C^{24}H^{6}Cl^{4}O^{16}$, est un corps qui vient se placer à côté de l'acide chloranilique. Il prend naissance, mais en faibles proportions, par l'action de l'acide sulfureux sur le chloranile :

$$2C^{12}Cl^{4}O^{4} + 6H^{2}O^{2} + S^{2}O^{4} = C^{24}H^{6}Cl^{4}O^{16} + 4HCl + S^{2}H^{2}O^{8}.$$

Il cristallise en aiguilles qui fournissent par oxydation de l'acide chloranilique et que l'acide sulfureux transforme en *acide hydrochloranilique*. (Graebe.)

3°

Acide chloranilamique.

Formules { Équiv. . . $C^{12}H^3Cl^2AzO^6 + 3H^2O^2$
Atom.. . . $C^6H^3Cl^2AzO^3 + 3H^2O = C^6Cl^2O^2(AzH^2).OH + 3H^2O$.

Syn. : *Chloranilam*, — *Acide dichloroquinonamique*.

Lorsqu'on chauffe le quinon perchloré avec de l'ammoniaque aqueuse, il s'y dissout lentement, sans effervescence, en donnant un liquide rouge de sang, qui laisse déposer par concentration des cristaux de chloranilate d'ammonium. En ajoutant à la solution saturée de ce sel de l'acide chlorhydrique ou sulfurique, elle prend une teinte violacée et laisse déposer par le refroidissement des aiguilles presque noires, d'un éclat adamantin, pouvant acquérir plusieurs pouces de longueur, mais qu'il est bon de purifier par cristallisation dans l'eau bouillante. C'est l'*acide chloranilamique*, découvert par Erdmann en 1845, amide du sel ammoniacal de l'acide chloranilique :

$$C^{12}H(AzH^4)Cl^2O^8 - H^2O^2 = C^{12}H^3Cl^2AzO^6.$$

Il cristallise en aiguilles minces que la pulvérisation réduit à l'état d'une poudre d'un violet foncé; il est soluble dans l'eau et dans l'alcool, véhicules qu'il colore en violet.

Chauffé avec les acides ou les alcalis, il dégage de l'ammoniaque et régénère l'acide chloranilique. C'est un amide-acide, capable de former des sels.

Le *sel d'ammonium*, $C^{12}H^2(AzH^4)Cl^2AzO^6 + 2H^2O^2$, est en petites aiguilles aplaties, brillantes, couleur châtain, perdant son eau de cristallisation, à 120°. Il se dissout dans l'eau, surtout à chaud, avec une couleur pourpre; le soluté précipite les sels métalliques.

Le *sel de baryum* est un précipité brun clair, qui se dissout à chaud avec une couleur pourpre.

Le *sel de cuivre* est un précipité brun verdâtre qui se prépare avec l'acétate de cuivre, le sulfate de cuivre ne donnant ce corps que plus difficilement.

Le *sel de plomb* est brun rouge; le *sel mercureux*, brun foncé. Le sublimé ne donne lieu à aucun précipité.

Le *sel d'argent*, $C^{12}H^2AzCl^2AzO^8$, se prépare avec le nitrate d'argent. Il forme des flocons bruns, cristallins, assez altérables.

4°

Acide bromanilique.

Formules { Équiv. . . . . $C^{12}H^2Br^2O^8$
{ Atom. . . . . $C^6H^2Br^2O^4 = (OH)^2.C^6Br^2O^2$.

Corps qui se prépare, d'après Stenhouse, exactement de la même manière que l'acide chloranilique, c'est-à-dire en traitant le bromanile par la potasse :

$$C^{12}Br^4O^4 + 4KHO^2 = 2KCl + 2H^2O^2 + C^{12}K^2Br^2O^8.$$

On l'obtient également, suivant Sarauw, lorsqu'on fait bouillir avec une lessive de soude le quinon bibromé ou tribromé :

$$3C^{12}H^2Br^2O^4 + 2NaHO^2 = C^{12}Na^2Br^2O^8 + 2C^{12}H^4Br^2O^4$$

$$2C^{12}H\ Br^3O^4 + 2NaHO^2 = C^{12}Na^2Br^2O^8 + C^{12}H^3Br^3O^4.$$

Dans le premier cas il se forme, en outre, du dibromhydroquinon; dans le second, du tribromhydroquinon.

L'acide bromanilique est sous forme de cristaux rouges, brillants, solubles dans l'eau, l'alcool et l'éther; ses solutés sont jaunes.

L'acide nitrique le transforme en bromopicrine et en acide oxalique.

Il joue le rôle d'un acide bibasique.

Le *sel de potassium*, $C^{12}K^2Br^2O^8 + H^2O^2$, est soluble dans l'eau, insoluble dans l'alcool.

Le sel de sodium cristallise en prismes qui retiennent quatre molécules d'eau de cristallisation (Sarauw).

L'acide bromanilique fournit plusieurs dérivés, qui ont été signalés par Stenhouse ;

1° *Un amide*, $C^{12}H^4Br^2Az^2O^4$, en atomes

$$C^6H^4Br^2Az^2O^2 = C^6Br^2O^2(AzH^2)^2,$$

qui prend naissance lorsqu'on attaque le bromanile par l'ammoniaque alcoolique.

Poudre rouge, à peine soluble dans l'eau, l'alcool et l'éther.

2° *Un anilide*, $C^{36}H^{12}Br^2Az^2O^4$; en atomes,

$$C^{18}H^{12}Br^2Az^2O^4 = C^6Br^2O^2(AzH.C^6H^5)^2,$$

qui se forme en ajoutant de l'aniline dans une solution benzinique chaude de bromanile.

Cristaux noirs, à peine solubles dans l'alcool bouillant,

3° *Un acide bromanilamique*, $C^{12}H^3Br^2AzO^6$, qui se prépare comme l'acide chloranilamique correspondant.

Ce sel ammoniacal est en aiguilles d'un rouge brun.

4° *Un dérivé bromé*, $C^{12}HBr^{11}O^{2}$, qui s'obtient en faisant digérer pendant plusieurs heures 1 p. d'acide bromanilique avec 5 p. de brome et 8 p. d'eau. Après 24 ou 48 heures, il se dépose des cristaux confus, que l'on purifie par dissolution dans le sulfure de carbone.

Il est alors en prismes incolores, transparents, fusibles à 110°,5, solubles dans l'éther et dans la benzine. L'alcool le dissout également, mais en l'altérant.

5° *L'acide chlorobromanilique*, $C^{12}H^{2}ClBrO^{8} + H^{2}O^{2}$; en atomes,

$$C^{6}H^{2}ClBrO^{4} + H^{2}O = (OH)^{2}.C^{6}ClBrO^{2} + H^{2}O,$$

qui prend naissance en traitant par la potasse étendue, soit le dichlorodibromoquinon (Krause), soit le trichlorobromoquinon (Lewy, Schultz).

Lamelles d'un rouge clair, qui se dissolvent dans l'eau avec une coloration rouge et dont le soluté est précipité par les acides.

Comme les acides chloranilique et bromanilique, il est bibasique et donne avec les bases des sels analogues, retenant tantôt deux molécules d'eau, comme le sel de potassium, tantôt quatre molécules comme le sel de sodium.

5°

Dinitrodioxyquinon.

Formules { Équiv. . . . . $C^{12}H^{2}Az^{2}O^{16} = C^{12}H^{2}(AzO^{4})^{2}O^{8}$
Atom. . . . . $C^{6}H^{2}Az^{2}O^{8} = (OH)^{2}.C^{6}(AzO^{2})^{2}O^{2}$.

Deux corps isomériques répondent à cette formule, l'acide nitranilique et le dinitrodioxyquinon.

1° *Acide nitranilique.*

Lorsqu'on fait passer de l'acide nitreux en excès dans une dissolution éthérée et fortement refroidie d'hydroquinon, on voit apparaître de petits cristaux jaune d'or, dont la quantité augmente par l'addition de quelques gouttes d'eau. On lave le précipité à l'éther, dans lequel il est à peine soluble. Par contre, il se dissout dans l'eau chaude, et si l'on traite le soluté aqueux par un peu de lessive de potasse, on voit se former des aiguilles jaunes, petites, ayant pour formule

$C^{12}K^{2}Az^{2}O^{16}$. (Nietzki.)

C'est le sel potassique d'un dinitrodioxyquinon, analogue à l'acide chloranilique.

En traitant cette combinaison potassique par l'acide sulfurique étendu, on obtient de magnifiques cristaux d'un jaune d'or, présentant un beau dichroïsme bleuâtre.

Ainsi préparé, l'acide nitranilique est sous forme de beaux cristaux hydratés, efflorescents, fondant un peu au-dessous de 100°, très solubles dans l'eau, peu solubles dans l'alcool, qui s'empare de leur eau de cristallisation.

Chauffé vers 170°, il se volatilise sans subir la fusion préalable. Sa réaction est franchement acide; sa saveur est acide et astringente, rappelant celle des sels de

fer. Ses sels, qui cristallisent fort bien, sont en général peu solubles. Il précipite les solutions de chlorure de baryum, de chlorure de calcium, d'azotate d'argent.

Nietzki admet qu'il prend naissance de la manière suivante : il se forme d'abord, sous l'influence de l'acide azoteux, du quinon tétranitré (nitranile), $C^{12}(AzO^4)^4O^4$, que l'eau dédouble avec perte de deux groupes azotés :

$$C^{12}(AzO^4)^4O^4 + 2H^2O^2 = C^{12}H^2(AzO^4)^2O^8 + 2AzHO^4.$$

Du reste, en même temps que l'acide nitranilique, il se forme d'autres dérivés nitrés et une partie de l'hydroquinon est transformée en acide oxalique. Récemment, Nietzki est revenu sur la préparation du dioxyquinon dinitré.

Il prépare ce dioxyquinon dinitré en traitant 7 parties de diacétylhydroquinon par un mélange, refroidi à -8°, de 5 p. d'acide azotique fumant et de 5 p. d'acide sulfurique; on ajoute peu à peu le dérivé acétylé au mélange acide, en ayant soin de ne pas dépasser -3°. On laisse reposer le tout dans un mélange réfrigérant, jusqu'à ce que la masse se dissolve entièrement dans l'eau et que la potasse cesse de colorer le liquide en violet; on verse le produit dans de la glace et on ajoute peu à peu à cette liqueur une dissolution refroidie de potasse caustique. Au bout de 12 heures, le *nitranilate de potassium* se dépose; on le purifie par cristallisation dans de l'eau bouillante légèrement alcaline. Le rendement est de 60 pour 100 du poids du dérivé diacétylé.

Réduit à froid par le chlorure stanneux, ce sel fournit un corps qui cristallise en aiguilles à reflets violets, insolubles dans les dissolvants ordinaires, paraissant répondre à une nitramidotétra-oxybenzine ayant pour formule

$$C^{12}H^4(AzH^2)(AzO^4)O^8, \text{ en atomes } C^6(OH)^4(AzH^2)(AzO^2).$$

Traité à chaud par le même réducteur, cet acide amidé se dissout en une liqueur incolore; on ajoute du zinc pour saturer l'acide en excès et enlever l'étain. En traitant alors le liquide filtré par le perchlorure de fer, jusqu'à ce que la liqueur cesse de se colorer en rouge, il se sépare des lamelles à reflets verts, insolubles dans les dissolvants usuels, répondant à une réduction complète.

2° *Acide dinitrodioxyquinon.*

Il prend naissance, en petites quantités, à côté de l'acide carboxytartronique et d'autres corps, lorsqu'on fait passer un courant d'acide azoteux dans une solution chlorée d'acide protocatéchique (Gruber).

A cet effet on dissout 25 à 30 grammes d'acide protocatéchique dans 200 centimètres cubes d'éther; on refroidit fortement la solution et on y fait passer le courant gazeux pendant deux heures environ. On agite avec de l'eau glacée et on neutralise presque complètement la couche aqueuse avec de la soude : il se précipite du carboxytartronate de sodium, tandis que le liquide filtré, exactement saturé par la soude, abandonne de beaux cristaux jaunes d'un sel sodique. Ce sel, qui renferme deux molécules d'eau de cristallisation, est peu soluble dans l'eau froide, très soluble dans l'eau chaude, qu'il colore fortement.

Le dinitrodioxyquinon cristallise en aiguilles vertes, qui sont très solubles dans l'alcool, peu solubles dans l'éther.

TRIOXYQUINON.

Frmules { Équiv. . . . $C^{12}H^4O^{10}$
{ Atom. . . . $C^6H^4O^5 = (OH)^3.C^6HO^2$.

Ce dérivé a été obtenu par Diehl et Merz en attaquant l'amidodiimidorésorcine par l'acide chlorhydrique :

$$C^{12}H^7Az^3O^4 + 3H^2O^2 = 3AzH^3 + C^{12}H^4O^{10}.$$

On chauffe vers 150° en tubes scellés, pendant 2 ou 3 heures, le chlorhydrate d'amidodiimidorésorcine avec de l'acide chlorhydrique à 10 pour 100. Ce soluté, primitivement rouge, devient jaune clair, puis se remplit d'une substance brune en partie cristallisée, tandis qu'il reste en solution beaucoup de sel ammoniac.

La substance brune est chauffée pendant plusieurs heures au bain-marie avec de l'alcool; la solution alcoolique filtrée, d'un rouge veineux, est en partie distillée, puis précipitée par l'eau chaude : il se dépose de petites lamelles ou des grains cristallins, mélangés avec une poudre amorphe, presque noire, présentant la même composition.

Le rendement est presque théorique, si l'on opère à la température indiquée et si l'on veille à la concentration de l'acide.

Le trioxyquinon est insoluble dans l'eau, à peine soluble dans l'éther; la benzine, la ligroïne, l'alcool bouillant et l'acide acétique n'en prennent que de petites quantités, suffisantes pour développer une couleur rouge brun. Le soluté alcoolique teint la soie en blond foncé, nuance très belle et très solide.

Le trioxyquinon se dissout dans les carbonates alcalins et les alcalis, en donnant des solutés bruns, violacés, altérables au contact de l'air.

Chauffé, il se charbonne sans se volatiliser, ce qui semblerait indiquer qu'il constitue en réalité un polymère du trioxyquinon.

Sa solution ammoniacale, privée d'excès d'alcali, donne des précipités avec les solutions alcalines.

Le *sel de baryum*, $C^{12}HBa^3O^{10}$, est un précipité floconneux, bleu noir, à peine soluble dans l'eau bouillante.

Le *sel de plomb* présente des caractères analogues au précédent.

Le *sel d'argent*, $C^{12}HAz^3O^{10}$, est sous forme de flocons brun noir, insolubles dans l'eau.

Zetter et Merz ont préparé quelques dérivés organiques, notamment les suivants :

1° Le *triacétyl-trioxyquinon*, $C^{12}H(C^4H^3O^2)^3O^{10}$, en atomes

$$C^{12}H^{10}O^8 = C^6HO^2(C^2H^1O^2)^3,$$

qui se prépare au moyen du chlorure d'acétyle.

2° Le *tribenzoyl-trioxyquinon*, $C^{12}H(C^{14}H^5O^2)^3O^{10}$, en atomes

$$C^{27}H^{16}O^8 = C^6HO^2(C^7H^5O^2)^3,$$

qui se précipite en flocons bruns lorsqu'on ajoute de l'alcool au produit de l'action du chlorure de benzoyle en excès sur le trioxyquinon.

Ce corps n'a pas été obtenu à l'état cristallisé.

3° Le *bromotrioxyquinon*, $C^{12}H^5BrO^{10}$, en atomes

$$C^6H^3BrO^5 = (OH)^3.C^6BrO^2.$$

On ajoute du brome, non en excès, à du trioxyquinon, délayé dans de l'acide acétique. En concentrant la solution, il se dépose une poudre brune, grenue, peu soluble dans l'alcool, incristallisable, que les alcalis dissolvent en prenant une teinte brune, soluté que les acides précipitent de nouveau en flocons.

Le bromotrioxyquinon donne avec l'acétate de plomb une combinaison plombique brune, insoluble dans l'eau, $C^{12}BrPb^5O^{10}$; avec l'azotate d'argent, un précipité insoluble, $C^{12}BrAg^5O^{10}$.

CHAPITRE III

QUINONS. $C^{2n}H^{2n-8}O^4$.

Le plus important de ces corps est le quinon ordinaire, qui a été décrit dans le chapitre précédent. Les homologues supérieurs, actuellement connus, sont les suivants :

Le toluquinon. . . . . $C^{14}H^6O^4$
Le xyloquinon. . . . . $C^{16}H^8O^4$
Le thymoquinon . . . . $C^{20}H^{12}O^4$

TOLUQUINON.

Formules { Équiv. . . . $C^{14}H^6O^4$
{ Atom. . . . $C^7H^6O^2 = CH^3.C^6H^3.O^2$

$(CH^3 : O : O = 1 : 2 : 5)$.

Le toluquinon prend naissance dans plusieurs circonstances :

Lorsqu'on traite les sels de toluylène-diamine par les agents oxydants, comme le perchlorure de fer, le permanganate de potassium, le peroxyde de manganèse et l'acide sulfurique, etc.

En chauffant le chlorhydrate d'orthotoluidine avec le chlorure ferrique, il se forme une poudre noire, et en distillant le mélange, on recueille du toluquinon. (Ladenburg.)

En faisant bouillir le crésol brut avec un mélange de peroxyde de manganèse et d'acide sulfurique. (Carstanjen)[1].

Le toluquinon présente beaucoup de ressemblance avec le quinon ordinaire. Il cristallise en lamelles volatiles d'un jaune d'or, peu solubles dans l'eau froide, plus solubles dans l'eau bouillante, solubles dans l'alcool et dans l'éther. Il fond à 69° (Nietzki), à 69°. (Carstanjen.)

1. *Journ. für prakt. Chem.*, [2], p. 23, p. 425.

La solution aqueuse est colorée en brun par les alcalis.

Lorsqu'on le délaye dans l'eau et qu'on y fait passer un courant d'acide sulfureux jusqu'à décoloration complète, l'éther enlève de l'*hydrotoluquinon*, que l'on obtient, à l'évaporation, sous forme d'une masse cristalline brunâtre, purifiable par cristallisation dans la benzine bouillante.

L'*hydrotoluquinon*, $C^{14}H^{8}O^{4}$, fond à 124° (non corr.); il est sublimable, très soluble dans l'eau, l'alcool et l'éther, moins soluble dans la benzine.

Par oxydation, il reproduit son générateur. Dans cette transformation, il se produit un corps intermédiaire, le *toluquinhydron*, composé que l'on obtient d'ailleurs directement en mélangeant des solutions de toluquinon et d'hydrotoluquinon.

Le *toluquinhydron* est très soluble dans l'eau, qui le cède cependant à l'éther; ce dernier l'abandonne en fines aiguilles presque noires, violettes par transparence, avec des reflets métalliques jaunâtres. Il fond à 52°. Sa solution aqueuse est brunâtre, tandis que sa solution éthérée est d'un jaune clair.

Dérivés par substitution.

Dichlorotoluquinon.

Formules { Équiv. . . . $C^{14}H^{4}Cl^{2}O^{4}$
{ Atom. . . . $C^{7}H^{4}Cl^{2}O^{2} = CH^{3}.C^{6}HCl^{2}O^{2}$.

On a décrit deux dérivés répondant à cette formule, appartenant aux positions *ortho* et *méta*.

1° *Ortho-dérivé.*

Obtenu par Southwarth en oxydant l'orthocrésol avec un mélange de chlorate de potassium et d'acide chlorhydrique[1].

2° *Méta-dérivé.*

Se prépare, comme le précédent, avec le méta-crésol, le para-crésol ne donnant pas dans ces conditions de toluquinon dichloré. (Southwarth.)

Il cristallise en tablettes incolores, partiellement décomposables à la sublimation. Il est peu soluble dans l'eau, un peu plus dans l'alcool froid, très soluble dans l'éther, l'alcool bouillant et les lessives alcalines.

L'acide sulfureux le transforme en *dichlorohydrotoluquinon*.

1. Liebig's *Ann. der Chem. und Pharm.*, p. 168, 274.

Trichlorotoluquinon.

Formules. { Équiv. . . . . $C^{14}H^{3}Cl^{3}O^{4}$
{ Atom. . . . . $C^{7}H^{3}Cl^{3}O^{2} = CH^{3}.C^{6}Cl^{3}O^{2}$.

Il se forme lorsqu'on traite l'orthocrésol brut du goudron de houille par l'acide chlorhydrique et le chlorate de potassium[1], ou encore l'acide o-toluidi-p-sulfonique[2].

Pour le préparer, on dissout 1 p. d'orthocrésol, bouillant à 200-205°, dans 1 p. d'acide sulfurique, puis on opère comme pour le quinon trichloré. Le produit brut de la réaction est chauffé à 100° avec une solution aqueuse d'acide sulfureux ; on distille ensuite avec de l'eau pour séparer le dichlorhydrotoluquinon, et on oxyde par l'acide nitrique le trichlorhydrotoluquinon.

Il cristallise en lamelles jaunes, peu solubles dans l'alcool froid, assez solubles dans l'alcool chaud, l'éther et le chloroforme; l'eau bouillante n'en prend que des traces. Il fond à 232° (Hayduck).

Il donne avec la potasse un acide chloré, $C^{14}H^{5}ClO^{8}$, en atomes

$$C^{7}H^{5}ClO^{4} = CH^{3}.C^{6}Cl(OH)^{2}O^{2}.$$

Il se dissout dans une solution concentrée de bisulfite de potassium pour former le sel potassique de l'acide disulfonique du chlorhydrotoluquinon, $C^{14}H^{5}ClO^{4}(S^{2}KHO^{6})^{2}$; en atomes

$$C^{7}H^{5}Cl(OH)^{2}(SO^{3}K)^{2}.$$

Tétrachlorotoluquinon.

Formules { Équiv. . . . $C^{14}H^{2}Cl^{4}O^{4}$
{ Atom. . . . $C^{7}H^{2}Cl^{4}O^{2} = CH^{2}Cl.C^{6}Cl^{3}O^{2}$.

Obtenu en chauffant avec l'acide chlorhydrique et le chlorate de potassium la partie de la créosote bouillant à 199-203° (Gorup; Braeninger[3]).

Corps jaune d'or, sublimable, insoluble dans l'eau et dans le chloroforme, peu soluble à froid dans l'alcool.

L'acide sulfureux le transforme en *tétrachlorohydrotoluquinon*.

Chauffé avec de la potasse, il donne le sel du dichlorodioxytoluquinon, $C^{14}H^{2}Cl^{2}K^{2}O^{8}$.

1. H. Borgmann, *Même recueil*, p. 152, 248.
2. Hayduck, *Même recueil*, p. 172, 209.
3. Liebig's *Ann. der Chem. und Pharm.*, p. 143, 159; p. 185, 352.

Nitrotoluquinon.

Formules { Équiv. . . . $C^{14}H^{5}(AzO^{4})O^{4}$
{ Atom. . . . $C^{7}H^{5}AzO^{4} = CH^{3}.C^{6}H^{2}(AzO^{2})O^{2}$.

Composé découvert par Étard en oxydant le nitrotoluène par l'acide chlorochromique, ce qui fournit le dérivé

$$C^{14}H^{5}(AzO^{4}).2Cr^{2}O^{4}Cl,$$

que l'on traite par une solution alcaline, en suivant la même marche que pour la préparation du nitroquinon.

Il possède des propriétés analogues à celles du nitroquinon. Ses cristaux, identiques quant à la couleur, sont cependant plus volumineux et se présentent sous forme de belles écailles, brillantes, satinées; il se dissout dans les mêmes véhicules et fond à 237°.

Chauffé dans un tube à essai, il se sublime en lamelles éclatantes, qui rappellent l'odeur de l'acide benzoïque.

Il se dissout dans les solutions alcalines en brun foncé; il est également très soluble dans l'acide sulfureux et dans le sulfhydrate d'ammonium, qui déterminent sa réduction. (Étard.)

DICHLOROXYTOLUQUINON.

Formules { Équiv. . . $C^{14}H^{4}Cl^{2}O^{6}$
{ Atom. . . $C^{7}H^{4}Cl^{2}O^{3} = CH^{3}.C^{6}Cl^{2}(OH)O^{2}$.

Suivant Stenhouse et Groves, on obtient le sel potassique de ce dérivé lorsqu'on oxyde le trichlororcine, en solution alcaline, par le ferricyanure de potassium (2). Si le soluté est concentré, le sel se dépose à l'état cristallisé; dans le cas contraire, on détermine la précipitation par l'addition de chlorure de sodium.

Le dichloroxytoluquinon cristallise dans l'eau en écailles d'un jaune foncé, brillantes, fusibles à 157°.

Avec la benzine, il fournit une combinaison cristallisée en prismes orangés, qui se réduisent à l'air en une poudre jaune, par perte de benzine.

L'acide sulfureux le transforme par réduction en *dichloroxyhydrotoluquinon*, $C^{14}H^{6}Cl^{2}O^{6}$, corps cristallisable dans la benzine en prismes incolores.

1. *Chem. News*, t. XLI, p. 286.

DIOXYTOLUQUINON.

Formules { Équiv. . . . $C^{14}H^{8}O$
{ Atom. . . . $C^{7}H^{8}O^{4}$

On connaît deux dérivés chlorés qui répondent à cette formule :

1° Le *chlorodioxytoluquinon* (acide méthylchloroquinonique) $C^{14}H^{5}ClO^{8}$, en atomes

$$C^{7}H^{5}ClO^{4} = (OH)^{2}.C^{6}Cl(CH^{3})O^{2},$$

corps obtenu par Knapp et Schultz en traitant le trichlorotoluquinon par la potasse et un peu d'alcool [1].

Il cristallise dans l'eau en aiguilles rouges, sublimables.

2° Le *dichlorodioxytoluquinon*, $C^{14}H^{4}Cl^{2}O^{8}$, en atomes

$$C^{7}H^{4}Cl^{2}O^{4} = (OH)^{2}.C^{6}Cl(CH^{3})O^{2},$$

obtenu par Braeniger, à l'état de sel potassique en chauffant avec de la potasse le tétrachlorotoluquinon :

$$C^{14}H^{2}Cl^{4}O^{4} + 2KHO^{2} = 2KCl + C^{14}H^{4}Cl^{2}O^{6}.$$

Il est sous forme d'une poudre rouge cristalline. Son sel potassique, $C^{14}H^{2}K^{2}Cl^{2}O^{8}$, se présente également sous le même aspect [1].

TRIOXYTOLUQUINON.

Formules { Équiv. . . . $C^{14}H^{8}O^{10}$
{ Atom. . . . $C^{7}H^{6}O^{5} = (OH^{3}).C^{6}(CH^{3})O^{2}$.

Ce dérivé a été préparé par Merz et Zetter en traitant l'amidodiimidorcine par l'acide chlorhydrique à 10 pour 100, à une température de 140-150°. Le produit insoluble qui se sépare est converti en dérivé acétylé, qu'on saponifie par la soude :

$$C^{14}H^{8}Az^{3}O^{4} + 3H^{2}O^{2} = 3AzH^{3} + C^{14}H^{8}O^{10},$$

Il présente les caractères généraux du trioxyquinon.

Il est soluble dans l'alcool froid, bouillant, qu'il colore en rouge cerise foncé, très peu soluble dans l'alcool et la benzine éthérée, soluble dans les carbonates alcalins. Sa solution ammoniacale donne des précipités avec les sels métalliques, en général peu solubles.

1. Liebig's *Ann. der Chem. und Pharm.*, p. 210, 177, et 125, 354.

La *combinaison argentique*, $C^{14}H^5Ag^3O^{10}$, est un précipité presque noir, qui prend par dessiccation un éclat métallique.

Le *triacétyl-trioxytoluquinon*, $C^{14}H^5(C^4H^3O^2)^3O^{14}$, se produit lorsqu'on traite à 100° le trioxytoluquinon par le chlorure acétique. On évapore à sec, on reprend par l'alcool et on ajoute de l'eau chaude à la solution alcoolique.

Il se dépose par le refroidissement sous forme d'une poudre jaune foncé, à éclat métallique, d'apparence cristalline. Il ressemble au triacétyltrioxyquinon, mais il est beaucoup plus soluble dans l'alcool.

XYLOQUINON.

Formules { Équiv. . . . $C^{16}H^8O^4$
{ Atom. . . . $C^8H^8O^2 = (CH^3)^2.C^6H^2O^2$.

Syn.: *Para-xyloquinon*, — *Phlorone*.

Ce corps a été découvert par Rommier et Bouillon, en 1862, dans les portions du phénol brut bouillant à 195-220°.

Il a été retrouvé par Rad, en 1869, dans une créosote de la fabrique de Merck, contenant du phénol, du crésol et des produits supérieurs. Nietzki l'a obtenu à son tour en faisant bouillir le *p-diamidoxylol* avec du peroxyde de manganèse et de l'acide sulfurique. L'amido-p-xylol, dans les mêmes conditions, conduit au même résultat. (Carstanjen.)

Pour le préparer, d'après Rad, on mélange la créosote, bouillant à 190-200°, avec 3 p. d'acide sulfurique concentré. Après 24 heures, le produit sirupeux est dissous dans 6 vol. d'eau, puis traité dans une grande cornue par du peroxyde de manganèse. Il se manifeste bientôt une vive réaction, avec dégagement d'acide carbonique. En chauffant de nouveau, lorsque la réaction est calmée, il se sublime des cristaux de phlorone, et il passe un liquide jaune, qui est une dissolution aqueuse de phlorone. On exprime les cristaux et on agite la solution aqueuse avec de l'éther; celui-ci abandonne à l'évaporation des cristaux imprégnés d'un liquide à odeur pénétrante, dont on se débarrasse par expression. On purifie le produit par sublimation.

Le xyloquinon cristallise en aiguilles jaune d'or, fusibles à 125°, répandant à chaud une odeur irritante. Il est peu soluble dans l'eau et dans l'alcool froids, très soluble dans l'éther, la benzine, le chloroforme. Ses solutés sont jaunes, neutres et colorent la peau en brun ; sa solution aqueuse brunit à l'air et à la lumière.

Les acides nitrique et chlorhydrique étendus le dissolvent en prenant une coloration jaune; avec l'acide chlorhydrique concentré, la coloration est brune. L'acide sulfurique le dissout à froid et le noircit à chaud.

L'acide sulfureux le transforme en *hydrophlorone*, $C^{16}H^{10}O^4$; il en est de même du chlorure stanneux.

La potasse solide l'attaque, avec formation d'une masse verte. Traité par l'acide chlorhydrique et le chlorate de potassium, il donne du mono et du dichlorophlorone.

Dérivés du xyloquinon.

Chlorophlorone.

Formules { Équiv. . . . $C^{16}H^{7}ClO^{4}$
{ Atom. . . $C^{8}H^{7}ClO^{2} = (CH^{3})^{2}.C^{6}HClO^{2}$.

Le phlorone se liquéfie dans un courant de chlore sec. En chauffant légèrement et en prolongeant l'action du gaz, jusqu'à ce qu'il ne se dégage plus d'acide chlorhydrique, il reste un produit solide, que l'alcool bouillant dissout et abandonne ensuite sous forme d'aiguilles et de lamelles. C'est un mélange des deux dérivés mono et dichlorés. On traite ce mélange par de l'alcool fort, de manière à dissoudre les aiguilles, les lamelles non dissoutes étant purifiées par cristallisation dans l'alcool bouillant.

Le chlorophlorone cristallise en aiguilles jaunes, fusibles à 48°, solubles dans l'alcool, l'éther, l'acide acétique; il est également soluble dans les alcalis et dans les acides, qui fournissent des solutions jaunes ou brunes; dans l'azotite de potassium, avec une coloration rouge brun.

L'acide sulfureux le transforme en *chlorhydroplorone*. Avec l'acide chlorhydrique concentré et bouillant, il y a formation de *dichlorophlorone*.

Dichlorophlorone.

Formules { Équiv. . . . $C^{16}H^{6}Cl^{2}O^{4}$
{ Atom. . . . $C^{8}H^{6}Cl^{2}O^{2} = (CH^{3})^{2}.C^{6}Cl^{2}O^{2}$.

Ce composé, obtenu comme il vient d'être dit, est en cristaux à peu près incolores, peu solubles dans l'alcool froid, très solubles dans l'alcool bouillant, l'éther, l'acide acétique. Il fond à 175°. (Carstanjen.)

Il se sublime, mais en se décomposant partiellement, en aiguilles incolores, mélangées de cristaux bruns.

L'ammoniaque brunit sa solution alcoolique; l'acide sulfurique le dissout à chaud avec une coloration brune; le chlorure ferrique produit dans sa solution aqueuse un précipité violet. Il réduit l'azotate d'argent et l'acétate de cuivre. (Rad.)

Dibromoplorone.

Formules { Équiv. . . . $C^{16}H^6Br^2O^4$
{ Atom. . . . $C^8H^6Br^2O^2 = (CH^3)^2C^6Br^2O^2$.

Dérivé obtenu par Carstanjen en attaquant le phlorone par l'eau bromée. Il est en lamelles très fines, brillantes, fusibles à 184°, peu solubles dans l'alcool froid, assez solubles dans l'éther et dans la benzine.

Dibromo-m-xyloquinon.

Formules { Équiv. . . . $C^{16}H^6Br^2O^4$
{ Atom. . . . $C^8H^6Br^2O^2O^2 = (CH^3)^2.C^6Br^2B^2$.

Préparé par Jacobsen en faisant réagir le brome sur le mésitol, $C^{18}H^{12}O^2$; en atomes,

$$C^9H^{12}O = C^6H^2(CH^3)^3(OH).$$

Il cristallise dans l'alcool en lamelles jaunes d'or, fusibles à 174°, insolubles dans l'eau et les carbonates alcalins. La potasse le dissout, mais en le décomposant (1).

OXYISOXYLOQUINON.

Formules { Équiv. . . . $C^{16}H^8O^6$
{ Atom. . . . $C^8H^8O^3 = C^6H(CH^3)^2(OH)O^2$.

En oxydant le diamidomésitylène par l'acide chromique ou par le chlorure ferrique, Fittig a obtenu un quinon qui n'appartient pas à la série du mésitylène, mais à celle du xylène, le *quinon oxyxylique* $C^{16}H^8O^6$, corps qui a été ensuite étudié par Siepermann.

Pour le préparer, on dissout 5 gr. de chlorhydrate de diamidomésitylène dans 250 centilitr. d'eau, on ajoute 12 gr. d'acide sulfurique et 1 gr. de bichromate de potassium. On distille aussi longtemps que le liquide passe coloré ; on ajoute ensuite 1 gr. de bichromate dissous dans l'eau et une quantité d'eau suffisante pour reproduire le liquide primitif. On distille de nouveau, et on répète ce traitement aussi longtemps qu'il passe à la distillation un liquide coloré en jaune. Il faut en tout 6 gr. de bichromate de potassium.

1. Liebig's *Ann. der Chem. und Pharm.*, p. 195, 271.

L'opération doit être exécutée avec précaution, afin d'empêcher le liquide de mousser et de déborder ; le rendement est toujours faible, car il n'est guère que de 5 pour 100 environ du poids du diamidomésitylène employé.

Pour retirer le quinon du liquide distillé, on agite celui-ci avec de l'éther, que l'on évapore ensuite à basse température : il reste un résidu cristallin, rouge orangé, que l'on purifie par cristallisation dans l'eau bouillante.

L'oxyisoxyloquinon cristallise dans l'éther et dans l'eau en belles aiguilles orangées, fusibles à 105°, sublimables en longues aiguilles jaune d'or. Sa tension de vapeur est considérable, car il commence à se volatiliser dès la température ordinaire ; son odeur, qui est pénétrante, rappelle celle des quinons. Il est peu soluble dans l'eau froide, très soluble dans l'alcool et dans l'éther ; ce dernier véhicule l'enlève à l'eau, mais le cède par agitation à une solution alcaline, qui se colore en rouge violet intense. Il n'est pas altéré dans ce cas, car on peut le mettre en liberté par un acide.

Il possède donc, d'après cela, une affinité spéciale pour les bases. Sa réaction avec les alcalis est si sensible qu'une solution aqueuse qui n'en renferme qu'un millième est colorée en rouge violet, presque opaque, lorsqu'on l'agite avec un peu de carbonate de calcium ou de baryum. Aussi, a-t-on proposé d'utiliser cette réaction délicate pour rechercher dans les eaux la présence du carbonate sodique. Il se forme ici des combinaisons salines, mais il est difficile d'isoler les sels formés, ces derniers s'altérant rapidement en présence d'un excès de base.

L'acide sulfureux transforme l'oxyisoxyloquinon en hydroquinon, $C^{16}H^{10}O^6$, en atomes.

$$C^8H^{10}O^6 = C^6H(CH^3)^2(OH)^3,$$

qui cristallise en aiguilles incolores fusibles à 88-89°, solubles dans l'acool et dans l'éther, retenant une molécule d'eau qu'il perd à 80° ; à l'état anhydre, il ne fond plus qu'à 121-122°. Sous l'influence du chlorure ferrique, il reproduit son générateur.

Chauffé à 100° avec le chlorure acétique, l'oxyisoxyloquinon fournit un dérivé acétylé, fusible à 124°, cristallisable en prismes incolores, insolubles dans l'eau, très solubles dans l'alcool bouillant et dans l'éther. Ce dérivé acétylé de l'hydroquinon correspondant cristallise en gros prismes, fusibles à 99°, sublimables sans décomposition.

Le *sel de potassium*, $C^{16}H^7KO^6$, s'obtient en ajoutant à une solution alcoolique de potasse, additionnée d'éther, une solution éthéro-alcoolique de quinon, aussi longtemps qu'il se produit un précipité.

Ce précipité est volumineux, noir, formé de petites aiguilles qui sont très solubles dans l'eau, assez solubles dans l'alcool absolu, insolubles dans l'éther. Il cristallise dans l'alcool bouillant en petites aiguilles noires et ses solutés sont d'un pourpre foncé. Il est très instable en présence d'un excès d'alcali.

Le *sel de baryum*, $C^{16}H^7BaO^6$, est un précipité rouge brun, qui s'obtient par l'addition d'eau de baryte à une solution alcoolique de quinon.

Il est soluble dans l'alcool, précipitable par l'éther, cristallisable en petites aiguilles foncées, qui sont très solubles dans l'eau ; cette solution est rouge foncé par transparence et violette par réflexion. Un excès de baryte décompose ce sel à l'ébullition, mais non le carbonate de baryum.

La plupart des autres sels paraissent solubles dans l'eau. Le sel potassique ne donne de précipité qu'avec l'acétate de plomb.

Ces solutions, quoique très colorées, ne possède cependant pas de pouvoir tinctorial. Leur spectre d'absorption, faible en deçà de A, augmente à partir de ce point et présente un maximum vers la raie *b* de Fraunhofer. (Vierordt.)

L'*oxyisoxyloquinhydron* est un corps intermédiaire qui prend naissance avec l'hydroquinon correspondant par la réduction de l'oxyisoxyloquinon, ainsi que par l'oxydation ménagé de l'hydroquinon lui-même.

Il est en aiguilles brunes, à éclat métallique, fusibles à 142-143°.

Lorsqu'on distille l'oxyisoxyloquinhydron avec de la poudre de zinc, il passe un liquide qui se concrète facilement, et un carbure d'hydrogène, dont la nature a été mise en évidence par sa transformation en dérivé trinitré, lequel est identique avec le trinitroxylène, fusible à 178°.

La formation de l'isoxylène confirme la constitution du quinon dérivé du diamidomésitylène, ainsi que la *non formation d'un quinon mésitylénique*.

Si le rendement est faible, cela tient sans doute à ce qu'il est difficile de modérer l'oxydation; car, malgré toutes les précautions, il se forme toujours une notable quantité d'une résine acide, dont la nature n'est pas connue. Quoi qu'il en soit, la réaction qui donne naissance à l'oxyisoxyloquinon paraît être la suivante :

$$C^{18}H^{10}(AzH^2)^2 + 5O^2 = C^2O^4 + 2AzH^3 + C^{16}H^8O^6.$$

THYMOQUINON.

Formules { Équiv. . . . $C^{20}H^{12}O^4$
{ Atom. . . . $C^{10}H^{12}O^2 = C^3H^7.C^6H^2(CH^3)O^2$.

Le thymoquinon a été découvert en 1857 par Lallemand et décrit par ce chimiste sous le nom de *thymoïle ;* mais Lallemand en a donné une formule inexacte, tout en signalant l'analogie que présente ce corps avec le quinon.

On l'obtient en distillant avec le peroxyde de manganèse et l'acide sulfurique étendu, soit le thymol (Lallemand), soit le cymophénol (Carstangen), soit le dithymoléthane ou son dérivé acétylé (Steiner). Il se forme également lorsqu'on attaque par l'eau bromée l'amidothymol (Andresen).

Armstrong conseille de le préparer en attaquant par le perchlorure de fer le mono-amidothymol, dérivé du nitrosothymol :

$$C^{20}H^{13}(AzH^2)O^2 + H^2O^2 = AzH^3 + C^{20}H^{12}O^4.$$

Le thymoquinon cristallise en belles tables prismatiques, jaunes, à odeur forte, fusibles à 45°,5 (Carstangen), à 48° (Lallemand), bouillant à 200°. Il est très peu soluble dans l'eau, facilement dans l'alcool et dans l'éther, dans les acides sulfurique et nitrique concentrés, qui l'abandonnent par une addition d'eau.

L'acide sulfureux le transforme en une poudre cristalline blanche, soluble dans l'alcool et dans l'éther, cristallisable dans l'eau bouillante, fusible à 139°,5. C'est

l'*hydrothymoquinon*, $C^{20}H^{14}O^4$, *thymoïlol* de Lallemand, corps que le chlorure sulfurique, l'acide nitrique, etc., ramènent aisément à l'état de thymoquinon. Dans sa préparation, il se forme un produit noir, brillant, *thyméide* de Lallemand, qui est vraisemblablement le thymoquinhydron correspondant à l'état impur.

Avec le sulfite neutre de potassium, le thymoquinon fournit le sel sulfuré du thymohydroquinon.

Il se combine avec l'acide chlorhydrique pour former du *chlorhydrothymoquinon*. Avec le chlorure acétique, on observe la formation d'un diacétate de chlorhydrothymoquinon.

Chose remarquable, les cristaux de thymoquinon deviennent blancs, à la longue, prennent un aspect porcelané et renferment alors un produit qu'on peut débarrasser du thymoquinon encore intact par des lavages à l'éther ou par distillation avec la vapeur d'eau.

Le même corps prend naissance en exposant à la lumière une solution éthérée de thymoquinon; il se dépose de longues aiguilles, soyeuses, cristallisant dans l'alcool en aiguilles blanchâtres, fusibles vers 200°. C'est le *polythymoquinon* de Liebermann, corps que l'acide sulfureux n'attaque pas et sur lequel le brome n'agit que difficilement.

Dérivés du thymoquinon.

Chlorothymoquinon.

Formules { Équiv. . . . $C^{20}H^{11}ClO^4$
Atom. . . . $C^{10}H^{11}ClO^2 = C^3H^7.C^6HCl(CH^3)O^2$.

Lorsqu'on chauffe légèrement le thymoquinon-chlorimide avec 4 ou 5 fois son volume d'acide chlorhydrique fumant, il se dégage du chlore et le liquide se prend en une masse cristalline, partiellement soluble dans l'éther. La partie soluble est formée de *mono* et de *dichlorothymoquinon*.

Le dérivé monochloré est un liquide huileux, mobile, plus léger que l'eau, difficile à purifier. Il se forme d'après l'équation suivante :

$$C^{20}H^{12}ClAzO^2 + HCl + H^2O^2 = C^{20}H^{11}ClO^4 + AzH^4Cl.$$

On évapore l'éther, on ajoute de l'eau et on distille ; le dérivé monochloré passe en premier lieu. (Andresen.)

Dichlorothymoquinon.

Formules { Équiv. . . . $C^{20}H^{10}Cl^2O^4$
Atom. . . . $C^{10}H^{10}Cl^2O^2 = C^3H^7.C^6Cl^2(CH^3)O^2$.

On l'obtient comme il a été dit ci-dessus.

Il cristallise en tables orthorhombiques, distillables avec la vapeur d'eau, peu solubles dans l'alcool froid, solubles dans l'alcool bouillant, fusibles à 99°. Il brunit à l'air.

L'acide sulfureux est sans action sur lui. Un mélange d'étain et d'acide chlorhydrique le ramène à l'état d'hydrothymoquinon.

Bromothymoquinon.

Formules { Équiv. . . . $C^{20}H^{11}BrO^4$
Atom. . . . $C^{10}H^{11}BrO^2 = C^3H^7.C^6HBr(CH^3)O^2$.

Lorsqu'on chauffe le thymoquinon, sous l'eau, avec deux molécules de brome, il se produit une huile rougeâtre, qui se prend peu à peu, après des lavages à l'eau, en une masse cristalline constituée par un mélange de mono et de dibromothymoquinon. Ce mélange se dissout dans l'alcool bouillant et celui-ci laisse déposer, par le refroidissement, des lamelles du dérivé dibromé, tandis que le dérivé monobromé reste dans les eaux mères. En évaporant ces dernières, il se forme par évaporation lente des aiguilles jaunes, qu'il est difficile d'avoir complètement pures, c'est-à-dire exemptes du premier dérivé. (Carstanjen.)

Sous l'influence de la potasse, ces aiguilles se transforment en oxythymoquinon.

Dibromothymoquinon.

Formules { Équiv. . . . $C^{20}H^{10}Br^2O^4$
Atom. . . . $C^{10}H^{10}Br^2O^2 = C^3H^7.C^6Br^2(CH^3)O^2$.

Il prend naissance, comme on vient de le dire, en attaquant le thymoquinon par le brome. Il se forme encore dans l'action de l'acide bromhydrique sur le thymoquinon-chlorimide. (Andresen.)

Il est en lamelles brillantes, jaune clair, à 73°,5; il se colore peu à peu en rouge à la lumière.

Il est très stable, car l'acide sulfureux ne le réduit pas. Traité par l'étain et l'acide chlorhydrique, le brome est remplacé par l'hydrogène et on obtient de l'hydrothymoquinon.

Le bisulfite de soude ne l'attaque qu'à 130°, en fournissant un acide thymoquinon-sulfonique.

La potasse le dissout à chaud ; par l'addition d'un acide, le soluté abandonne des flocons jaunes, sans doute du dioxythymoquinon.

En solution alcoolique, l'aniline y produit une coloration d'un beau pourpre, puis il se dépose des lamelles cristallines de même couleur, ce nouveau dérivé étant probablement un dianilidothymoquinon, $C^{20}H^{10}(C^{12}H^5.AzH^2)^2O^4$.

Méthylamidothymoquinon.

Formules { Équiv. . . . $C^{22}H^{15}AzO^{4}$
{ Atom. . . . $C^{11}H^{15}AzO^{2} = C^{3}H^{7}.C^{6}H(CH^{3})(AzH.CH^{3})O^{2}$.

Il prend naissance, en même temps que le dérivé suivant, lorsqu'on mélange à froid des dissolutions alcooliques moyennement concentrées de thymoquinon et de méthylamine :

$$C^{20}H^{12}O^{4} + C^{2}H^{5}Az = C^{22}H^{15}AzO^{4} + H^{2}.$$

On précipite par l'eau le produit de la réaction et on distille dans un courant de vapeur d'eau.

Il cristallise dans l'alcool en lamelles violettes, dans la ligroïne en cristaux noirs. Il fond à 74°. Il est assez soluble dans l'eau, très soluble dans l'alcool; sa solution alcoolique, qui est violette, donne de la méthylamine et de l'oxythymoquinon lorsqu'on la traite par l'acide chlorhydrique ou l'acide sulfurique.

L'acide sulfureux n'agit qu'à une température élevée, avec formation d'hydrothymoquinon, de dioxythymoquinon, etc. (Zincke.)

Diméthyldiamidothymoquinon.

Formules { Équiv. . . . $C^{24}H^{18}Az^{2}O^{4}$
{ Atom. . . . $C^{12}H^{18}Az^{2}O^{2} = C^{3}H^{7}C^{6}(CH^{3})(AzCH^{3})^{2}O^{2}$.

Ce composé se forme en même temps que le précédent, mais de préférence en opérant sur des solutions concentrées :

$$C^{20}H^{12}O^{4} + 2C^{2}H^{5}Az = C^{24}H^{18}Az^{2}O^{4} + 2H^{2}.$$

Il prend aussi naissance par l'action de la méthylamine sur le dibromothymoquinon. (Zincke.)

Il cristallise dans l'alcool en aiguilles violettes, non volatiles, fusibles à 203°, insolubles dans les alcalis, solubles dans l'alcool, l'éther, la benzine. En solution alcoolique, il est dédoublé par la potasse ou l'acide sulfurique en méthylamine et en dioxythymoquinon.

A la température de 120-130°, l'acide sulfureux le transforme en oxy et dioxythymohydroquinon.

Thymoquinon-chlorimide.

Formules { Équiv . . . $C^{20}H^{12}ClAzO^2$
Atom. . . . . $C^{10}H^{12}ClAzO = CH^3C^6H^2(C^3H^7) \langle {AzCl \atop O}$

Pour obtenir ce dérivé, Andresen traite le thymol sodé par le nitrite de potassium et l'acide sulfurique, ce qui donne le nitrosothymol; en traitant celui-ci par l'étain et l'acide chlorhydrique, on obtient le chlorure double d'étain et de paramidothymol; ce sel, dissous dans beaucoup d'eau et décomposé par l'acide sulfhydrique, fournit de beaux cristaux incolores de chlorhydrate de paramidothymol. On additionne une solution saturée à froid de ce chlorhydrate d'une solution d'hypochlorite de calcium : il se produit une émulsion violette, qui vire au jaune, lorsque l'opération est terminée. On épuise par l'éther, véhicule qui abandonne à l'évaporation une huile jaunâtre, incristallisable, volatilisable avec la vapeur d'eau, décomposable à chaud avec explosion. C'est le thymoquinon-chlorimide.

En remplaçant dans cette préparation l'hypochlorite de calcium par l'hypobromite de sodium, il se forme du thymoquinon.

Le thymoquinon-chlorimide est attaqué à une douce chaleur par l'acide chlorhydrique fumant, avec formation d'une masse cristalline en partie soluble dans l'éther. La partie soluble est constituée par du mono et du dichlorothymoquinon, tandis que la portion insoluble est du *chlorhydrate de monochloramidothymol*, $C^{20}H^{15}Cl^2AzO^2$, corps qui cristallise en longues aiguilles incolores, groupées en aiguilles.

Le *monochloramidothymol*, que l'on isole en traitant le chlorhydrate par le carbonate de soude, cristallise dans l'alcool, l'éther et l'eau chaude, en grands prismes fusibles à 100°,5, très altérables à l'air.

L'acide bromhydrique se comporte de la même manière que l'acide chlorhydrique : la partie soluble dans l'éther est un mélange de mono et de dibromamidothymol; la partie insoluble du *bromhydrate de monobromamidothymol*, corps qui cristallise dans l'eau et dans l'alcool en aiguilles incolores. Ce bromhydrate, traité par le carbonate sodique, fournit le *monobromamidothymol*, sous forme de longs prismes incolores, très altérables à l'air.

Lorsqu'on mélange un volume de thymoquinon-chlorimide avec quatre volumes d'alcool concentré et que l'on chauffe à 135° pendant 7 heures, il se sépare du chlorure d'ammonium; le liquide, étendu d'eau, abandonne à l'éther une huile que l'on distille dans un courant de vapeur d'eau et qui n'est autre chose que du thymoquinon.

Le thymoquinon-chlorimide n'est pas attaqué par l'eau, même à la température de 130°.

Il se dissout dans une solution aqueuse d'acide sulfureux et se transforme en *thymohydroquinon*, corps qui cristallise au bout de quelques jours en tables orthorhombiques, incolores, fusibles à 169-170°.

Une vive réaction se manifeste lorsqu'on le chauffe avec de l'étain et de l'acide chlorhydrique : la masse se colore en violet, se décolore ensuite et laisse déposer par le refroidissement, d'abord des cristaux de thymohydroquinon, puis des cristaux de chlorure double d'étain et de paramidothymol.

Chlorothymoquinon-chlorimide.

Formules { Équiv. . . $C^{20}H^{11}ClAzO$
Atom. . . $C^{10}H^{11}Cl^{2}AzH^{2} = CH^{3}C^{6}HCl(C^{3}H^{7}) \langle {AzCl \atop O}$

L'action de l'hypochlorite de calcium sur le chlorhydrate de chloramidothymol fournit le monochlorothymoquinon-chlorimide, liquide huileux que la chaleur décompose.

En traitant ce dérivé par l'acide chlorhydrique et en chauffant légèrement, il se dégage du chlore et la masse se prend en cristaux que l'éther sépare en deux portions : l'une soluble, qui est du chlorhydrothymoquinon; l'autre insoluble, qui est du chlorhydrate de monochloramidothymol. (Andresen.)

OXYTHYMOQUINON.

Formules { Équiv . . . . $C^{20}H^{12}O^{6}$
Atom. . . . . $C^{10}H^{12}O^{3} = OH.C^{10}H^{11}O^{2}$.

Il a été obtenu par Carstanjen en attaquant le monobromoquinon par une lessive alcaline :

$$C^{20}O^{11}BrO^{4} + KHO^{2} = KBr + C^{20}H^{12}O^{6}.$$

Il se produit aussi lorsqu'on oxyde par le perchlorure de fer le chlorhydrate de diamidothymol ou celui de diamidocymophénol. Dans ce cas, d'après Carstanjen, il se forme deux modifications isomériques, α et β, la première passant avec la vapeur d'eau et possédant un point de fusion plus élevé que la seconde, les deux corps pouvant d'ailleurs être séparés par sublimation.

Il est plus probable, comme le pense Ladenburg, qu'il n'y a qu'un seul oxythymoquinon, et que les différences observées dans les points de fusion tiennent à des impuretés, notamment à la présence de petites quantités de dioxythymoquinon.

L'oxythymoquinon cristallise dans l'alcool en tables rhomboïdales dont les angles sont très voisins de 90°; l'éther le dépose en cristaux allongés, à faces courbes. Il se sublime aisément en tables ou en longs cristaux aciculaires.

Il fond à 185° (Carstanjen, Liebermann); mais on a trouvé des chiffres variables, suivant son mode de préparation, comme 170-175°. (Engelbrecht, Liebermann.)

Il se dissout facilement dans les alcalis, avec une coloration pourpre, en donnant

des combinaisons très difficiles à purifier, précipitables en brun par les sels de plomb et d'argent.

Les iodures alcooliques l'attaquent, avec formation de composés éthérés. Avec l'iodure d'éthyle, à 100°, par exemple, on obtient un éther éthylique, cristallisable en aiguilles jaunes, sublimables, ayant pour formule $C^4H^4(C^{20}H^{12}H^6)$; en atomes,

$$C^{12}H^{16}O^6 = C^2H^5O.C^{10}H^{11}O^2.$$

Avec l'aniline, en solution alcoolique, on obtient un soluté pourpre, qui fournit par évaporation et sublimation de belles aiguilles d'un bleu violet, à éclat métallique, fusibles vers 200°, très solubles dans l'alcool.

L'oxythymoquinon se dissout dans l'acide sulfurique, sans altération à froid; mais si l'on chauffe légèrement, l'eau précipite un corps brun verdâtre.

L'acide sulfureux ne le réduit pas, tandis que la réduction s'opère facilement avec l'étain et l'acide chlorhydrique. Après avoir séparé le métal par l'hydrogène sulfuré, on obtient une solution qui jaunit rapidement à l'air et laisse déposer, après quelque temps, des cristaux rouges d'oxythymoquinon régénéré. En opérant l'évaporation et la dessiccation à l'abri de l'air, dans un courant d'acide carbonique, on obtient une masse blanche, très soluble, s'oxydant rapidement à l'air, sans doute l'oxythymohydroquinon, $C^{20}H^{14}O^6$. (Carstangen.)

Chloroxythymoquinon.

Formules { Équiv. . . . $C^{20}H^{11}ClO^6$
Atom. . . . $C^{10}H^{11}ClO^3 = OH.C^6Cl(CH^3C^3H^7)O^2$.

Le perchlorure de phosphore réagit sur le dinitrothymol et le transforme en chlorodinitrothymol, $C^{20}H^{11}Cl(AzO^4)^2$, cristallisable en prismes jaune clair, fusible à 100-101°. Ce corps est réduit, par petites portions, au moyen de l'étain et de l'acide chlorhydrique, et la liqueur, débarrassée du métal, est évaporée à sec. Ce résidu est directement oxydé en le faisant bouillir par fractions de 3 gr. avec 6 gr. de bichromate de potassium, 9 gr. d'acide sulfurique et une grande quantité d'eau. Les vapeurs aqueuses entraînent un produit complexe, qui renferme au moins trois substances :

1° De l'oxythymoquinon, fusible à 172°, composé le moins soluble;

2° Du chloroxythymoquinon, fusible à 122° ;

3° Une substance fusible au-dessus de 140°, très facilement sublimable.

Le chloroxythymoquinon cristallise en prismes d'un jaune citron, sublimables, solubles dans l'alcool, la benzine, le toluène. (Ladenburg, Engelbrecht.)

Il se dissout dans la potasse et les carbonates alcalins, avec une coloration violette. Les alcalis, à l'ébullition, le transforment en dioxythymoquinon.

DIOXYTHYMOQUINON.

Formules { Équiv. . . . $C^{20}H^{12}O^{8}$
Atom . . . . $C^{10}H^{12}O^{4} = (OH)^{2}C^{6}(CH^{3}C^{6}H^{7})O^{2}$.

On l'obtient en faisant bouillir l'oxythymoquinon ou le chloroxythymoquinon avec une lessive de potasse concentrée.

Il prend naissance, à côté de l'oxythymoquinon, dans l'oxydation par le chlorure ferrique du chlorhydrate d'éthyldiamidothymol (Ladenburg, Engelbrecht); et aussi, en traitant par l'alcool et l'acide sulfurique le diméthylamidothymoquinon (Zincke) :

$$C^{24}H^{18}Az^{2}O^{4} + 2H^{2}O^{2} = C^{20}H^{12}O^{8} + 2C^{2}H^{5}Az.$$

Il cristallise dans l'alcool en lamelles allongées, d'un rouge clair, terminées par un biseau. Il fond à 115° (Zincke), à 120° (Ladenburg).

Il est peu soluble dans l'eau, encore moins dans l'alcool, même à chaud. Les alcalis le dissolvent en prenant une coloration violette. Sa solution ammoniacale n'est pas précipitée par le chlorure de baryum, et le soluté potassique ne fournit aucun précipité avec l'alun.

Zincke a préparé les dérivés suivants :

1° *Le sel de baryum*, $C^{20}H^{10}Ba^{2}O^{8} + H^{2}O^{2}$, qui cristallise en aiguilles ou en lamelles, d'un violet plus ou moins foncé. Sel peu soluble dans l'eau.

2° *Un diacétate*, $C^{20}H^{8}O^{4}(C^{4}H^{4}O^{4})^{2}$; en atomes,

$$C^{14}H^{16}O^{8} = C^{10}H^{10}(C^{2}H^{3}O)^{2}O^{4}.$$

Aiguilles jaunes, fusibles à 81°.

3° *Un dibenzoate*, $C^{20}H^{6}O^{4}(C^{14}H^{6}O^{4})$; en atomes,

$$C^{24}H^{20}O^{6} = C^{10}H^{10}(C^{7}H^{5}O)^{2}O^{4}.$$

Aiguilles jaunes ou prismes épais, fusibles à 165°.

CHAPITRE IV

QUINONS, $C^{2n}H^{2n-14}O^{4}$.

QUINONS, $C^{20}H^{6}O^{4}$.

Deux quinons isomériques, α et β, répondent à la formule $C^{20}H^{6}O^{4}$.

L'α—naphtoquinon et les quinons inférieurs, c'est-à-dire plus pauvres en hydrogène, prennent naissance lorsqu'on traite certains carbures d'hydrogène par l'acide chromique, en présence de l'acide acétique. L'oxydation a lieu d'après l'équation suivante :

$$C^{2n}H^{2m} + 2O^{3} = H^{2}O^{2} + C^{2n}H^{2m-2}O^{4}.$$

1°

α—NAPHTOQUINON.

Formules { Équiv. . . . . . $C^{20}H^{6}O^{4}$
{ Atom. . . . . . $C^{10}H^{6}O^{2} = C^{10}H^{6} \langle {O \atop O}$

Il se forme dans plusieurs circonstances :

Dans l'attaque de la naphtaline par l'acide chromique, en présence de l'acide acétique (Groves).

Par l'action de l'acide chromique sur l'α—naphtylène-diamine, ou l'α—amido-α—naphtol (Liebermann) ; sur la naphtylamine, la diméthylnaphtylamine, l'acide sulfuré de la γ—naphtylamine (Monnet, Reverdin, Noetling).

En faisant réagir une solution d'acide chromique sur une solution d'acétyl-α—napthol, le tout dissous dans de l'acide acétique cristallisable. A cet effet, on

mélange les deux solutés, en ayant soin de refroidir au moyen d'un mélange réfrigérant. Au bout de 2 ou 3 jours, après neutralisation par le carbonate de sodium, il se fait un volumineux précipité que l'on purifie dans l'essence de naphte et par distillation dans la vapeur d'eau surchauffée. Il paraît se former au moins deux isomères dans cette réaction (Miller).

Pour préparer l'α–naphtoquinon, on dissout l'α–amido–α–quinon dans l'eau bouillante, on ajoute un peu d'acide sulfurique, puis de l'acide chromique en excès : le naphtoquinon se dépose en grande partie à l'état cristallisé; ce qui reste en solution est extrait au moyen de l'éther (Liebermann).

Monnet, Reverdin et Noetling conseillent de dissoudre 1 p. de naphtylamine dans 6 p. d'acide sulfurique et 25 p. d'eau; puis d'ajouter au soluté, peu à peu et en refroidissant, 2 p. 1/2 de bichromate de potassium en poudre fine. La réaction terminée, on filtre, on presse le précipité pour le sécher sous l'acide sulfurique, et on épuise séparément avec de l'éther le précipité et les eaux mères. L'éther laisse déposer par évaporation des cristaux qu'il suffit de faire cristalliser dans l'alcool pour les purifier complètement.

Le rendement, qui est variable, peut s'élever jusqu'à 40 pour 100. Il se forme toujours dans cette préparation de l'acide phtalique et une matière brune, insoluble dans la plupart des véhicules.

Plimpton dissout 5 grammes de naphtaline dans 500^{cc} d'acide acétique glacial et ajoute peu à peu 15 grammes d'acide chromique dissous dans 10^{cc} d'eau, ce qui détermine une vive réaction. On fait ensuite bouillir et on précipite par l'eau; le précipité est purifié par distillation avec la vapeur d'eau, puis, par cristallisation, dans la ligroïne.

Japp et Miller modifient ce mode opératoire de la manière suivante : on ajoute 15^{cc} d'eau, on chauffe au bain-marie et on laisse refroidir jusqu'à 20°, on sépare par filtration la naphtaline, on ajoute au liquide filtré son volume d'eau et on précipite par la soude le naphtoquinon, que l'on fait cristalliser dans la ligroïne.

Le naphtoquinon, ainsi préparé, cristallise en aiguilles jaunes, fusibles à 125°, peu solubles à froid dans la ligroïne, très solubles dans l'éther, la benzine, le sulfure de carbone, le chloroforme, l'alcool, l'acide acétique; les alcalis le dissolvent en prenant une coloration brune.

L'acide sulfureux ne l'attaque que difficilement.

Chauffé avec de l'acide iodhydrique et du phosphore, il se transforme par réduction en hydronaphtoquinon, $C^{20}H^8O^4$.

Avec 3 fois son poids d'acide benzoïque, vers 160°, il donne une masse rouge brun, cristalline, dont l'analyse conduit à la formule empirique $C^{54}H^{12}O^6$:

$$2C^{20}H^6O^4 + C^{14}H^6O^4 = 3H^2O^2 + C^{54}H^{12}O^6.$$

Ce composé, qui n'est guère notablement soluble que dans l'aniline bouillante, ne régénère pas l'acide benzoïque lorsqu'on l'attaque par le bichromate de potasse et l'acide sulfurique : il n'est attaqué ni par le zinc éthyle, ni par l'acide iodhydrique, même à la température de 250°. (Japp et Miller.)

D'après Plimpson, le naphtoquinon ne donne avec l'ammoniaque alcoolique que des corps bruns et amorphes; mais avec les amines primaires, il engendre des

composés cristallisables, dont la formule générale répond à l'équation suivante :

$$2C^{20}H^{6}O^{4} + AzH^{2}.R = C^{20}H^{6}O^{4}.AzR + C^{20}H^{6}O^{4}.$$

Toutefois, l'hydronaphtoquinon, qui doit se produire dans ces circonstances, n'a pas été isolé.

Les amines secondaires ne réagissent que difficilement et les amines tertiaires paraissent sans action.

Dérivés du Naphtoquinon - α.

Naphtoquinon-chlorimide.

Formules { Équiv. . . . . $C^{40}H^{12}AzClO^{6}$
Atom. . . . . $C^{20}H^{12}AzClO^{3} = C^{10}H^{6}O^{2}.C^{10}H^{6} \langle {O \atop AzCl}$ (?)

Composé obtenu par Hirsch en ajoutant une solution concentrée de chlorure de chaux à du chlorhydrate d'amidonaphtol dissous dans 150 fois son poids d'eau, jusqu'à ce que le mélange prenne une coloration jaune ; on l'extrait par l'éther et on le purifie par cristallisation dans l'acide acétique.

Il est en aiguilles d'un brun clair, solubles dans l'éther, l'alcool, l'acide acétique, fort peu solubles dans l'eau. Il fond à 85° et détone vers 130°.

Hirsch admet qu'il représente une combinaison de naphtoquinon et de chlorimidonaphtoquinon. Peut-être est-ce un produit de condensation $C^{40}H^{10}AzClO^{6}$, en atomes

$${O \atop O} > C^{10}H^{5}.C^{10}H^{5} < {O \atop AzCl},$$

qui ne diffère du précédent que par H^{2} en moins et qui se rattacherait au dinaphtodiquinon, $C^{40}H^{10}O^{8}$, de Stenhouse et Groves.

Chloronaphtoquinon.

Formules { Équiv. . . . . . $C^{20}H^{5}ClO^{4}$
Atom. . . . . . $C^{10}H^{5}ClO^{2}$.

Dérivé qui se forme, d'après Plagmann, en même temps que l'α—dichloronaphtoquinon, lorsqu'on traite le dinitronaphtol par l'acide chlorhydrique et le chlorate de potassium.

Il fond à 109-110°.



DICHLORONAPHTOQUINON.

Formules { Équiv. . . . . . $C^{20}H^{4}Cl^{2}O^{4}$
Atom. . . . . . $C^{10}H^{4}Cl^{2}O^{2}$.

Deux isomères, α et β, répondent à cette formule.

1° *α–Dichloronaphtoquinon.*

Il se forme dans plusieurs circonstances :

En attaquant à l'ébullition par l'acide nitrique le tétrachlorure de chloronaphtaline, $C^{20}H^{7}Cl.Cl^{4}$ (Laurent).

En versant une solution d'oxychlorure de chrome dans de l'acide acétique cristallisable tenant de la naphtaline en suspension (Carstanjen) :

$$4Cr^{2}O^{4}Cl^{2} + C^{20}H^{8} = C^{20}H^{4}Cl^{2}O^{4} + 4Cr^{2}O^{3} + 4HCl + Cl^{2}.$$

En traitant le dinitronaphtol par l'acide chlorhydrique et le chlorate de potassium (Graebe).

Pour le préparer, on mélange à de l'acide chlorhydrique, étendu de son volume d'eau, 1 p. de dinitro–α–naphtol et 3 p. de chlorate de potassium ; on ajoute du chlorate jusqu'à ce qu'il se dépose des cristaux jaunes ; ceux-ci sont lavés à l'eau froide, puis purifiés par cristallisation dans l'alcool.

Il cristallise en aiguilles jaune d'or, fusibles à 189° (Graebe), insolubles dans l'eau, solubles dans l'alcool et dans l'éther. Il se dissout à chaud dans les lessives alcalines avec une coloration rouge et formation de chloroxynaphtoquinon.

Bouilli avec de l'acide nitrique, d'une densité de 1.35, il donne de l'acide phtalique.

Tandis que l'acide sulfureux est sans action, les sulfites alcalins engendrent un acide sulfoné de l'oxynaphtoquinon.

En présence de l'acide iodhydrique et du phosphore, il fournit par réduction du dichlorohydronaphtoquinon. Chauffé avec le perchlorure de phosphore, vers 200°, il engendre de la naphtaline pentachlorée.

Avec l'aniline, on obtient du chloranilidonaphtoquinon.

2° *β–Dichloronaphtoquinon.*

Produit secondaire qui prend naissance dans la préparation de l'α–dichloronaphtoquinon avec le dinitronaphtol. (Plagemann.)

Il fond à 152-153°.

Perchloronaphtoquinon.

Formules { Équiv. . . . . $C^{20}Cl^6O^4$
Atom. . . . . . $C^{10}Cl^6O^2$.

Dérivé obtenu par Laurent, en attaquant par l'acide nitrique bouillant la naphtaline hexachlorée, $C^{20}H^2Cl^6$.

Il cristallise dans l'éther en lamelles fusibles à une température élevée, non volatiles, insolubles dans l'alcool, peu solubles dans l'éther bouillant. Les alcalis le transforment en pentachloroxynaphtoquinon.

Dibromonaphtoquinon.

Formules { Équiv. . . . . . $C^{20}H^4Br^2O^4$
Atom. . . . . $C^{10}H^2Br^2O^2$.

Ce corps a été préparé par Diehl et Merz de la manière suivante : on ajoute à de l'α-naphtol ou à du dinitro-α-naphtol le double de son poids d'iode, un grand excès d'eau et à peu près 7 à 8 fois son poids de brome ; on chauffe le tout dans un ballon muni d'un réfrigérant ascendant. Au bout de quelques heures, il se produit une masse résineuse, qui devient dense par le refroidissement ; on la reprend à chaud par un excès d'acide acétique ou d'alcool et on la fait cristalliser à plusieurs reprises.

Le naphtoquinon dibromé est une substance grenue, d'un jaune pâle, possédant un léger reflet rougeâtre. Il est peu soluble dans l'eau, la benzine, l'alcool et l'acide acétique froids ; l'alcool à 98°, par exemple, n'en prend que la centième partie de son poids à la température de 15°, mais la dissolution s'opère aisément à l'ébullition.

Chauffé avec précaution, il se sublime sous forme de fines aiguilles, fusibles à 149°,5. Une lessive de soude le transforme en bromoxynaphtoquinon :

$$C^{20}H^4Br^2O^4 + NaHO^2 = NaBr + C^{20}H^5BrO^6.$$

Méthyl et Diméthylamidonaphtoquinon.

Le méthylamidonaphtoquinon a pour formule $C^{22}H^9AzO^4$; en atomes,

$$C^{11}H^9AzO^2 = (AzH.CH^3).C^{10}H^5O^2.$$

A une solution alcoolique de naphtoquinon on ajoute un excès d'une solution de

méthylamine, neutralisée par l'acide acétique; on évapore presque à sec, on ajoute de l'eau, on dissout le précipité formé dans l'alcool et on décolore au besoin par le noir animal. (Plimpton.)

On obtient ainsi des aiguilles rouges, fusibles à 292°, solubles dans l'alcool, donnant par réduction à chaud, avec l'acide sulfureux, un composé peu stable.

Le *méthylamidochloronaphtoquinon*, $C^{22}H^8ClAzO^4$, en atomes

$$C^{11}H^8ClAzO^2 = AzH(CH^3).C^{10}H^4ClO^2,$$

a été obtenu par Plagemann en soumettant le dichloronaphtoquinon à l'action d'une solution alcoolique de méthylamine.

Aiguilles roses, fusibles à 150°, solubles dans l'alcool.

Le DIMÉTHYLAMIDONAPHTOQUINON, $C^{24}H^{11}AzO^4$, en atomes

$$C^{12}H^{11}AzO^2 = [Az(CH^3)^2].C^{10}H^5O^2,$$

se prépare en abandonnant à l'air une solution alcoolique de naphtoquinon avec de l'acétate de diméthylamine.

Il est en aiguilles rouges, fusibles à 118°, réductibles par le mélange d'étain et d'acide chlorhydrique. (Plimpton.)

L'éthylamidonaphtoquinon, $C^{24}H^{11}AzO^4$, en atomes

$$C^{12}H^{11}AzO^2 = (AzH.C^2H^5).C^{10}H^5O^2,$$

est un corps isomérique avec le précédent. Il est sous forme de cristaux rouges, fusibles à 139-140°, sublimables en aiguilles, peu solubles dans la ligroïne, très solubles à chaud dans l'alcool et dans la benzine.

Le *diméthylamidochloroquinon*, $C^{24}H^{10}ClAzO^4$, en atomes

$$C^{12}H^{10}ClAzO^2 = Az(CH^3)^2.C^{10}H^4ClO^2,$$

se prépare comme le précédent, au moyen de la diméthylamine.

Aiguilles rouges, fusibles à 85°, solubles dans l'alcool.

L'éthylamidochloronaphtoquinon, $C^{24}H^{10}ClAzO^4$, en atomes

$$(AzH.C^2H^5).C^{10}H^4ClO^2,$$

est isomérique avec ce corps. Il se forme avec de l'éthylamine et du dichloronaphtoquinon.

Aiguilles écarlates, fusibles à 110°, solubles dans l'alcool.

Anilidonaphtoquinon. — Dérivés.

$$\text{Formule}\left\{\begin{array}{ll}\text{Équiv.} \ldots & C^{32}H^{11}AzO^4 \\ \text{Atom.} \ldots & C^{16}H^{11}AzO^2 = (AzH.C^6H^5)C^{10}H^5O^2.\end{array}\right.$$

Il prend naissance lorsqu'on abandonne à l'air une solution alcoolique d'hydronaphtoquinon, additionnée d'aniline (Plimpton); ou encore, en faisant bouillir

l'oxynaphtoquinon avec de l'aniline et de l'acide acétique. (Liebermann et Jacobson.)

Pour le préparer, on chauffe une partie de naphtoquinon, en solution alcoolique, avec deux parties d'aniline, et on précipite par l'eau additionnée d'acide acétique, afin de maintenir l'excès d'aniline en dissolution ; on fait cristalliser le précipité dans l'alcool bouillant.

Il est en aiguilles rouges, brillantes, fusibles à 190-191°, sublimables sans décomposition. Il est soluble dans l'éther et dans la benzine, beaucoup moins dans l'alcool froid et dans la ligroïne. Il se dissout dans l'acide sulfurique avec une couleur rouge; dans la potasse alcoolique, avec une couleur pourpre.

Il ne donne pas d'oxynaphtoquinon par l'acide chlorhydrique, et le chlorure d'acétyle est sans action sur lui. Sous l'influence des agents réducteurs, l'acide sulfureux, le zinc et l'acide chlorhydrique, etc., il fixe de l'hydrogène et se dédouble en aniline et hydronaphtoquinon, dérivé qui présente peu de stabilité.

En présence de l'alcool, additionné d'acide sulfurique, il se dédouble en aniline et oxynaphtoquinon,

$$C^{32}H^{11}AzO^{4} + H^{2}O^{2} = C^{20}H^{6}O^{6} + C^{12}H^{7}Az.$$

On a décrit quelques dérivés par substitution, notamment les suivants :

1° Le *p-bromanilonaphtoquinon*, $C^{32}H^{10}BrAzO^{4}$, en atomes

$$C^{16}H^{10}BrAzO^{2} = AzH(C^{6}H^{4}Br).C^{10}H^{5}O^{2},$$

qui se prépare en traitant l'α-naphtoquinon ou l'oxynaphtoquinon par la p-bromaniline, ou encore, en faisant bouillir le bromanilidobromonaphtoquinon avec la potasse alcoolique. (Baltzer.)

Il cristallise dans l'acide nitrique ou dans le toluène en aiguilles rouges, fusibles à 266-267°. Les alcalis et les acides le dédoublent en para-bromaniline et en oxynaphtoquinon.

2° Le *nitranilidonaphtoquinon*, $C^{32}H^{10}(AzO^{4})AzO^{4}$, en atomes

$$C^{16}H^{10}Az^{2}O^{4} = AzH(C^{6}H^{4}.AzO^{2}).C^{10}H^{5}O^{2}.$$

On a décrit deux isomères, répondant aux variétés *méta* et *para*.

La *variété méta* s'obtient en faisant bouillir pendant longtemps l'α-naphtoquinon avec une solution alcoolique de m-nitraniline.

Corps fusible au-dessus de 270°, soluble dans l'acide acétique, peu soluble dans l'alcool. (Baltzer.)

La *variété para* s'obtient en traitant une solution alcoolique d'amidonaphtoquinon par le mélange nitro-sulfurique, ou en faisant bouillir l'α-naphtoquinon avec une solution alcoolique de p-nitraniline, ou encore avec l'oxynaphtoquinon et la p-nitraniline, en solution acétique. (Baltzer.)

Aiguilles rouges, ne fondant pas encore à 270°, insolubles dans les alcalis; à peine dans l'alcool, mais facilement dans le toluène et l'acide acétique.

Traité par l'acide sulfurique, en présence de l'alcool, il se dédouble lentement en p-nitraniline et oxynaphtoquinon.

Par réduction avec le sulfhydrate d'ammoniaque en solution alcoolique, il fournit le naphtoquinon phénylène-diamine, $C^{32}H^{12}Az^2O^4$, en atomes

$$C^{16}H^{12}Az^2O^2 = C^{10}H^5O^2.AzH.C^6H^4.AzH^2,$$

dérivé diazoté qui cristallise en aiguilles rouges, fusibles à 175-177°, solubles dans le toluène, moins facilement dans la benzine. (Baltzer.)

3° L'*anilidochloronaphtoquinon*, $C^{32}H^{10}ClAzO^4$, en atomes

$$C^{16}H^{10}ClAzO^2 = AzH(C^6H^5).C^{10}H^4ClO^2,$$

obtenu par Schultz et Knapp en traitant à chaud par l'aniline une solution alcoolique de dichloronaphtoquinon.

Belles aiguilles cuivrées, insolubles dans l'eau, solubles dans l'alcool bouillant, la benzine, l'acide acétique ; fusibles à 202°.

L'acide sulfurique et les alcalis dissolvent ce corps avec une coloration rouge. Avec le chlorure stanneux, il fournit un composé très oxydable, probablement de nature hydroquinonique, fusible à 170°, et donnant un dérivé acétylé, cristallisable dans l'alcool bouillant, fondant à 168-169°.

4° Le *p-bromanilidochloronaphtoquinon*, $C^{32}H^9ClBrAzO^4$, en atomes

$$C^{16}H^9ClBrAzO^2 = AzH(C^6H^4Br).C^{10}H^4ClO^2,$$

obtenu par Plagemann en chauffant à 170-190° un mélange de dichloronaphtoquinon, de p-bromaniline et d'acide acétique.

Corps rouge cerise, peu soluble dans l'alcool.

5° Le *m-nitranilidochloronaphtoquinon*, $C^{32}H^9ClAz^2O^8$, en atomes

$$C^{16}H^9ClAz^2O^4 = AzH(C^6H^4.AzO^2).C^{10}H^4ClO^2.$$

On l'obtient en faisant réagir le dichloronaphtoquinon sur la m-nitraniline.

Cristaux jaunes, fusibles à 245°.

6° Le *p-nitranilidochloronaphtoquinon*, corps isomérique avec le précédent, qui se prépare avec la p-nitraniline, ou en chauffant une solution acétique d'anilidochloronaphtoquinon avec de l'acide nitrique, ou encore en faisant passer un courant de vapeurs nitreuses dans une solution alcoolique ou acétique d'anilidochloronaphtoquinon.

Aiguilles rouges, basiques, fusibles à 282°, peu solubles dans l'alcool et dans l'acide acétique.

7° L'*anilidobromonaphtoquinon*, $C^{32}H^{10}BrAzO^4$, en atomes

$$C^{16}H^{10}BrAzO^4 = AzH(C^6H^5).C^{10}H^4BrO^2,$$

obtenu par Baltzer en traitant par l'aniline le bromoxynaphtoquinon.

Prismes rouges rubis, fondant à 165-166°, assez solubles dans l'alcool chaud et l'acide acétique. La lessive de soude le dédouble en aniline et en bromoxynaphtoquinon.

8° Le *p-bromanilidobromonaphtoquinon*, $C^{32}H^9Br^2AzO^4$, en atomes

$$C^{16}H^9Br^2AzO^2 = AzH(C^6H^4Br).C^{10}H^4BrO^2.$$

Se prépare en traitant l'anilidonaphtoquinon par le brome, en solution sulfocarbonique ou acétique, ou encore en faisant bouillir le bromoxynaphtoquinon avec la p-bromaniline et l'acide acétique. (Baltzer.)

Aiguilles rouges, fusibles à 238-240°, peu solubles dans l'alcool, facilement solubles dans la benzine.

Bouilli avec de l'acide sulfurique alcoolisé, il reproduit la p-bromaniline et le bromoxynaphtoquinon. L'acide sulfureux est sans action sur lui.

La potasse alcoolique le dissout en prenant une coloration bleue et en donnant à l'ébullition du bromanilidonaphtoquinon.

Diphénylamidonaphtoquinon.

Formule { Équiv. . . . $C^{44}H^{17}AzO^{4}$
{ Atom. . . . $C^{22}H^{17}AzO^{2} = [Az(C^{6}H^{5})^{2}].C^{10}H^{5}O^{2}$.

La diphénylamine est sans action sur une solution alcoolique de naphtoquinon; mais si l'on fait intervenir l'acide chlorhydrique, la combinaison s'effectue rapidement.

Les solutés des deux corps sont additionnés d'acide chlorhydrique concentré, soit 10cc environ pour 5 gr. de naphtoquinon; on chauffe au bain-marie pendant vingt minutes, au voisinage de l'ébullition, puis on précipite par l'eau. On purifie le précipité par deux ou trois dissolutions et précipitations; finalement, on le fait cristalliser dans l'alcool. (Plimpton.)

Il cristallise en aiguilles rouges, fusibles à 164°. Vers 150°, l'acide sulfureux le transforme par réduction en une poudre incolore, qui reproduit à l'air son générateur.

Plimpton a préparé *un dérivé acétylé*, $C^{48}H^{19}AzO^{6}$, en atomes

$$C^{24}H^{19}AzO^{3} = C^{22}H^{16}(C^{2}H^{3}O)AzO^{2},$$

corps qui se forme en chauffant à 120° le diphénylamidonaphtoquinon avec l'anhydride acétique. Il est en petits cristaux jaunes, fusibles à 172-173°.

Ethylanilidonaphtoquinon.

Formules { Équiv. . . . $C^{36}H^{15}AzO^{4}$
{ Atom. . . . $C^{18}H^{15}AzO^{2} = C^{10}H^{5}\begin{cases} -O- & (\alpha) \\ -O- & (\alpha) \\ -Az(C^{6}H^{5})(C^{2}H^{5}) & (\beta). \end{cases}$

On chauffe à l'ébullition 2 p. d'α-naphtoquinon, 5 p. d'acide acétique cristallisable et 3 p. d'éthylaniline. Le liquide devient violet et il se sépare un corps cristallin, jaune verdâtre; la réaction s'achève d'elle-même, sans qu'il soit nécessaire de chauffer, et, après le refroidissement, le tout se prend en masse cristalline. On

ajoute de l'alcool, on filtre et on lave le résidu insoluble avec de l'alcool bouillant.

Par concentration, l'anilide se sépare en cristaux violets, qu'on purifie par plusieurs cristallisations dans l'alcool.

L'éthylanilide de l'α-naphtoquinon est alors en magnifiques aiguilles violet foncé, fusibles à 155°, insolubles dans l'eau et la soude diluée, solubles dans l'alcool, l'éther, l'acide acétique; l'acide sulfurique le dissout en jaune, et l'eau ne produit aucun changement dans cette solution.

Soumis à une ébullition prolongée avec de la soude caustique, en solution concentrée, il se dissout en partie et on obtient par le refroidissement un corps jaune, cristallin, qui paraît être un produit de réduction.

Il jouit de faibles propriétés basiques et s'unit aux acides minéraux pour former des sels cristallisés.

Le *chlorhydrate*, $C^{36}H^{15}AzO^{4}.HCl$, est en aiguilles jaune clair, fondant à 225-230°, en se décomposant.

On l'obtient en faisant passer un courant de gaz chlorhydrique dans une solution éthérée de l'anilide; le sel se précipite à l'état cristallisé. L'eau et surtout l'ammoniaque aqueuse le dédoublent nettement en base et en acide.

Quant au produit insoluble dont il a été question plus haut, on l'obtient à l'état de pureté en épuisant le produit de la réaction par l'alcool et l'éther. Il reste une poudre verdâtre qui répond à la formule :

$$C^{20}H^{5}O^{4} \text{ ou } C^{40}H^{10}O^{8}.$$

Ses propriétés sont celles d'un α-dinaphtoquinon, analogue au β-dinaphtoquinon de Stenhouse. (Elsbach.)

La réaction de l'α-naphtoquinon sur l'éthylphénylamine peut être exprimée par l'équation suivante :

$$C^{20}H^{6}O^{4} + C^{16}H^{11}Az = H^{2} + C^{36}H^{15}AzO^{4}.$$

Une partie de l'hydrogène sert à transformer l'α-quinon inattaqué en α-hydronaphtoquinon. Une autre est employée à fournir du dinaphtoquinon.

Toluidonaphtoquinon. — Dérivés.

Formule { Équiv. . . . $C^{34}H^{13}AzO^{4}$
Atom. . . . $C^{17}H^{13}AzO^{2} = AzH(C^{7}H^{7}).C^{10}H^{5}O^{2}$.

On connaît deux modifications isomériques.

La *variété* ortho, *α-naphtoquinon-orthotoluide* d'Elsbach, s'obtient difficilement à l'état de pureté, en chauffant l'α-naphtoquinon avec l'orthotoluidine; mais elle se prépare aisément avec cette base et l'oxynaphtoquinon.

Fines aiguilles d'un jaune rougeâtre, fusibles à 140-142°, insolubles dans les alcalis.

La *variété para*, *α-naphtoquinon-paratoluide*, se prépare au moyen du naphtoquinon et de la p-toluidine (Plimpton), ou en chauffant avec de l'alcool la p-tolui-

dine et l'oxynaphtoquinon (Elsbach). Il prend encore naissance, d'après Elsbach, en chauffant pendant deux heures, à 150°, le β-naphtoquinon-paratoluide avec de l'acide acétique cristallisable.

Aiguilles rouges fusibles à 200° (Plimpton), à 202-203° (Elsbach), insolubles à froid dans l'eau et dans la lessive de soude, se dissolvant dans l'acide sulfurique avec une coloration pourpre.

Voici leurs principaux dérivés.

1° L'*ortho-toluidochloronaphtoquinon*, $C^{34}H^{12}ClAzO^{4}$, en atomes

$$C^{17}H^{12}ClAzO^{2} = CH^{3}.C^{6}H^{4}.AzH.C^{10}H^{4}ClO^{2},$$

qui se prépare au moyen du dichloronaphtoquinon et de l'o-toluidine.

Poudre à éclat métallique, fusible à 152°.

Le *bromo-o-toluidochloronaphtoquinon*, $C^{34}H^{11}ClBrAzO^{4}$, en atomes

$$C^{17}H^{11}ClBrO^{2} = CH^{3}.C^{6}H^{3}Br.AzH.C^{6}H^{4}ClO^{2},$$

s'obtient en oxydant le composé précédent par le brome.

Corps rouge cerise, fusible à 212°, peu soluble dans l'alcool, se dissolvant dans les lessives alcalines avec une coloration violette.

Le *nitro-o-toluidochloronaphtoquinon*, $C^{34}H^{11}Cl(AzO^{4})AzO^{4}$, en atomes

$$C^{17}H^{12}ClAz^{2}O^{4} = CH^{3}.C^{6}H^{3}(AzO^{2}).AzH.C^{10}H^{4}ClO^{2},$$

a été obtenu par Plimpton en nitrant l'orthotoluidonaphtoquinon. Il fond à 130°.

2° Le *para-toluidochloronaphtoquinon*, $C^{34}H^{12}ClAzO^{4}$, se prépare au moyen du dichloronaphtoquinon et de la p-toluidine, en solution alcoolique ou acétique.

Prismes rouges, à éclat métallique, fusibles à 196°, peu solubles dans l'alcool, très solubles dans l'acide acétique; avec la soude caustique, le soluté est violet.

Le *bromo-p-toluidochloronaphtoquinon*, $C^{34}H^{11}ClBrAzO^{4}$, s'obtient en bromant le composé précédent, en solution sulfocarbonique.

Il fond à 185°. Il est peu soluble dans l'alcool, facilement dans l'acide acétique; avec la soude, il donne une coloration violette.

Le *nitro-p-toluidochloronaphtoquinon*, $C^{34}H^{11}Cl(AzO^{4})AzO^{4}$, se prépare au moyen de dichloronaphtoquinon, de la p-toluidine et de l'acide nitrique d'une densité de 1,40.

Aiguilles rouge brique, fusibles à 236-240°, peu solubles dans l'alcool et dans l'acide acétique.

OXYNAPHTOQUINON.

Formules { Équiv. . . . $C^{20}H^{6}O^{6}$.
{ Atom. . . . $C^{10}H^{6}O^{3} = OH.C^{10}H^{5}O^{2}$.

Syn. : *Acide naphtalique* [1].

1. Analogue au mot *chloronaphtalique* par lequel Strecker a remplacé le mot *chloroxynaphtalique*, donné par Laurent au composé $C^{20}H^{5}ClO^{6}$.

Il prend naissance :

1° En faisant bouillir l'oxyimidonaphtol, $C^{20}H^7AzO^4$, avec l'acide chlorhydrique (Martins, Griess) et avec les alcalis (Graebe, Ludwig) :

$$C^{20}H^7AzO^4 + H^2O^2 = AzH^3 + C^{20}H^6O^6.$$

2° Lorsqu'on chauffe à 180°, avec de l'acide chlorhydrique étendu, le chlorhydrate de diimidonaphtol (Diehl, Merz) :

$$C^{20}H^8Az^2O^2 + 2H^2O^2 = 2AzH^3 + C^{20}H^6O^6.$$

3° En faisant bouillir l'anilidonaphtoquinon avec de la soude, ou même avec de l'alcool additionné d'acide sulfurique (Baltzer).

4° Lorsqu'on chauffe l'anilido-β-naphtoquinon, vers 140-150°, avec de l'acide acétique (Zincke), ou mieux encore avec de l'acide chlorhydrique (Liebermann, Jacobson).

Pour le préparer, on chauffe pendant une heure, à 120°, le diimidonaphtol avec de l'acide sulfurique étendu; on fait bouillir l'acide brut avec du carbonate de baryum et on décompose le sel de baryum par l'acide chlorhydrique (Graebe, Ludwig).

Il cristallise en aiguilles jaunes, brillantes, sublimables en aiguilles rouges, fondant vers 180°, mais en se décomposant partiellement. D'après Baltzer, il cristallise dans l'alcool en prismes volumineux d'un rouge brun, fusibles vers 187-188°. A l'état sec, il devient très électrique par le frottement. Il est peu soluble dans l'eau, même bouillante, facilement dans l'alcool et dans l'éther.

L'acide nitrique l'oxyde avec formation d'acides phtalique et oxalique.

Traité par l'étain et l'acide chlorhydrique, il donne par réduction de la *trioxynaphtaline*, $C^{20}H^8O^6$; de la naphtaline, avec la limaille de zinc.

Ses propriétés acides sont assez énergiques pour déplacer l'acide carbonique des carbonates. Il forme des sels rouges, solubles dans l'eau, avec les alcalis, les terres alcalines et les oxydes de quelques métaux lourds.

Le *sel d'ammonium* est sous forme d'une masse cristalline, rouge, très soluble, qui présente les caractères suivants avec les réactifs : avec le perchlorure de fer, un précipité brunâtre ; l'acétate de plomb, un précipité brun ; le sulfate de cuivre, un précipité brun rougeâtre ; le sublimé et l'azotate mercureux, des précipités orangés, solubles dans l'eau bouillante, se déposant par le refroidissement sous forme d'aiguilles rouges, soyeuses.

Le *sel de baryum* se prépare avec le sel d'ammonium et le chlorure de baryum. Il est soluble dans l'eau bouillante et cristallisable.

Le *sel d'argent*, $C^{20}H^5AgO^6$, est sous forme d'aiguilles rouges, solubles dans l'ammoniaque (Graebe et Ludwig).

Baltzer a décrit un *dérivé éthéré*, $C^4H^4(C^{20}H^6O^6)$, en atomes

$$C^{12}H^{10}O^6 = C^2H^5O.C^{10}H^5O^2.$$

On l'obtient en traitant le sel d'argent par l'éther éthylbromhydrique.

Il cristallise dans l'alcool en aiguilles jaunes, fusibles à 126-127°.

Dérivés de l'oxynaphtoquinon.

Chloroxynaphtoquinon.

Formules { Équiv. . . . $C^{20}H^{5}ClO^{6}$.
{ Atom. . . . $C^{10}H^{5}ClO^{3} = HO.C^{10}H^{4}ClO^{2}$.

Syn. : *Acide chloro-naphtalique.*

Ce corps a été découvert par Laurent en attaquant par l'acide nitrique, à l'ébullition, le tétrachlorure de chloronaphtaline, $C^{20}H^{7}Cl.Cl^{4}$; il se forme encore lorsqu'on traite le dichloronaphtoquinon par une solution alcoolique de potasse.

Depouilly prend pour point de départ la naphtaline et conseille de suivre la marche suivante :

On traite le carbure à froid par le chlorate de potassium et l'acide chlorhydrique, ce qui fournit un mélange principalement formé de tétrachlorure de naphtaline et de chloronaphtaline. On se débarrasse d'ailleurs, si l'on veut, des autres chlorures par la presse et les dissolvants.

Le mélange est attaqué par l'acide nitrique, au bain-marie, de manière à produire une oxydation lente conduisant au dichloronaphtoquinon, $C^{20}H^{4}Cl^{2}O^{4}$; une action plus violente transformerait ce dérivé en acide phtalique. Il se dépose une masse complexe dont on extrait l'acide phtalique par l'eau bouillante ; le résidu insoluble est attaqué par les alcalis caustiques en solution aqueuse :

$$C^{20}H^{4}Cl^{2}O^{4} + 2KHO^{2} = C^{20}H^{4}ClKO^{6} + H^{2}O^{2} + KCl.$$

En neutralisant ensuite le soluté par un acide minéral, on précipite le chloroxynaphtoquinon.

Pour le purifier, on traite son sel sodique par l'alun, en quantité suffisante pour précipiter une matière colorante brune : la liqueur filtrée, précipitée par l'acide chlorhydrique, laisse déposer une poudre cristalline.

Il est sous forme d'une poudre jaune paille, sublimable en belles aiguilles qu fondent vers 200° (Graebe). Il est très peu soluble dans l'eau froide, assez soluble dans l'eau bouillante, la benzine, l'alcool et l'éther ; l'acide sulfurique le dissout et l'eau le précipite inaltéré de cette dissolution.

L'acide nitrique l'oxyde avec formation d'acides phtalique et oxalique. Avec le perchlorure de phosphore, il fournit de la naphtaline pentachlorée. Chauffé avec de la chaux iodée, il donne de la benzine.

C'est un acide relativement énergique, susceptible de décomposer les acétates alcalins. Il se combine avec les bases minérales et organiques pour former des sels colorés, de nuances variées.

Les *sels de potasse, de soude* et *d'ammoniaque* sont très solubles dans l'eau ; cette solubilité est augmentée par l'acide acétique, diminuée par les alcalis caustiques. Ils sont d'un rouge foncé, et leurs solutés d'un rouge de sang.

Le *sel de calcium* se dépose d'une solution bouillante en cristaux soyeux, d'un jaune d'or, peu solubles dans l'eau froide.

Le *sel de baryum* est peu soluble, d'une couleur orangée.

Le *sel d'alumine* est d'un rouge de garance foncé, tandisque *le sel de fer*, obtenu avec un sel ferreux, est un précipité globuleux, presque noir.

Les *sels de cuivre* et *de mercure* sont d'un rouge vif; ceux *de zinc* et *de cadmium*, d'un rouge brun; *de plomb*, couleur capucine; *de nickel* et *de cobalt*, d'une teinte grenat.

Le *sel d'aniline* est d'un brun rouge; celui *de rosaniline* est vert, soluble dans l'eau, à laquelle il communique une belle nuance cerise.

Le chloroxynaphtoquinon teint sans mordant la laine en rouge intense; mélangé à d'autres colorants, il fournit des nuances variées. Ses sels ont reçu des applications dans la peinture, l'impression et la teinture.

Pentachloroxynaphtoquinon.

Formules { Équiv. . . . $C^{20}HCl^5O^6$.
{ Atom . . . . $C^{10}HCl^5O^3 = OH.C^{10}Cl^5O^2$.

Laurent a obtenu ce dérivé en traitant par la potasse le perchloronaphtoquinon.

Il est en cristaux jaunes, solubles dans l'alcool et dans l'éther.

Ses sels alcalins sont rouges.

Bromoxynaphtoquinon.

Formules { Équiv. . . . $C^{20}H^5BrO^6$.
{ Atom . . . . $C^{10}H^5BrO^3 = OH.C^{10}H^4BrO^2$.

Syn.: *Acide bromonaphtalique.*

Il se précipite en faisant bouillir du dibromonaphtoquinon avec une lessive de soude.

Diehl et Merz l'ont obtenu au moyen du naphtoquinon dibromé et d'une lessive de soude; on peut aussi faire bouillir de l'oxynaphtoquinon avec de l'acide acétique et du brome, en présence d'un peu d'iode.

D'après Baltzer, une solution sulfocarbonique de brome agit sur la naphtoquinonalide avec élévation de température, dégagement d'acide bromhydrique et production d'un dérivé dibromé, $C^{32}H^9Br^2AzO^4$, qu'une solution alcoolique de soude dédouble avec formation de bromoxynaphtoquinon.

Le bromoxynaphtoquinon se dépose de sa solution alcoolique sous forme d'écailles jaunes; le soluté alcoolique est jaune rougeâtre. Il est peu soluble dans l'éther et dans la benzine.

Il fond à 169°,5 et se sublime en belles aiguilles dorées.

L'acide nitrique le convertit en acide phtalique.

Il donne des sels avec les hydrates et les carbonates alcalins ; les acides minéraux le précipitent de ses dissolutions.

Le *sel de potassium*, $C^{20}H^{4}BrKO^{6} + 4H^{2}O^{2}$, constitue de petits mamelons formés d'aiguilles d'un rouge foncé. Il est très soluble dans l'eau.

Le *sel d'ammonium* ressemble au précédent.

Le *sel de baryum* est anhydre. Il est en aiguilles fines, d'une belle couleur orangée, à peine soluble dans l'eau.

Le *sel d'argent*, $C^{20}H^{4}BrAzH^{6}$, est rouge cerise. Il cristallise en petites masses grenues ou se présente sous la forme d'un précipité floconneux.

La solution potassique précipite les sels alcalino-terreux en jaune orangé; les sels de fer, en rouge brunâtre ; ceux de plomb, en rouge foncé ; ceux de mercure, en jaune orangé foncé ; enfin, ceux de cuivre, en rouge. (Diehl et Merz.)

Nitro-oxynaphtoquinon.

Formules { Équiv. . . . $C^{20}H^{5}AzO^{10} = C^{20}H^{5}(AzO^{4})O^{6}$
Atom . . . . $C^{10}H^{5}AzO^{5} = OH.C^{6}H^{4}(AzO^{2})O^{3}$.

Pour préparer ce dérivé nitré, Diehl et Merz conseillent de dissoudre 1 p. d'acide naphtalique dans 10 p. d'acide sulfurique concentré, puis d'ajouter goutte à goutte, et en refroidissant, la quantité théorique d'acide nitrique fumant pour opérer la nitration, un excès d'acide détruisant le composé. Ce soluté brunit et laisse déposer à la longue des cristaux orangés. Après quarante-huit heures, on décante le reste de la solution sur de la glace, afin d'éviter toute élévation de température. On recueille ainsi de nouveaux cristaux qu'on lave à l'eau glacée et qu'on fait cristalliser dans l'alcool faible ou dans le chloroforme.

Il cristallise dans le chloroforme en écailles jaunâtres ; dans la benzine, en lames ou en tables, ressemblant à la naphtaline. Il est soluble dans l'alcool, l'éther et l'eau bouillante, en donnant des solutés d'un jaune d'or; par une ébullition prolongée avec l'eau, il se décompose en dégageant de l'acide cyanhydrique.

Il fond à 157°, mais en se décomposant,

Le *sel de potassium*, $C^{20}H^{4}K(AzO^{4})O^{6} + H^{2}O^{2}$, est en longues aiguilles brillantes, d'un jaune d'or, groupées en faisceaux, peu solubles dans l'eau froide, facilement dans l'eau bouillante et dans l'alcool.

Le *sel de baryum*, $C^{20}H^{4}Br(AzO^{4})O^{6}$, se dépose par le refroidissement en lames dures, orangées, lorsqu'on fait bouillir l'acide avec du carbonate de baryum.

Le *sel de plomb* se prépare de la même manière et se présente sous deux modifications :

1° $C^{20}H^{4}Pb(AzO^{4})O^{6} + 4Aq$, qui se dépose de la solution bouillante en prismes rouges, très courts. Par concentration, les eaux mères laissent d'abord déposer le même sel, puis le suivant.

2° $C^{20}H^{4}Pb(AzO^{4})O^{6} + 4Aq$, sel en longues aiguilles déliées, d'un jaune d'or, aisément solubles dans l'eau et dans l'alcool avec une coloration jaune.

Le *sel d'argent*, $C^{20}H^{4}Ag(AzO^{4})O^{6}$, est en cristaux aigus, d'un jaune foncé, solubles dans l'eau.

Le *sel de cuivre* cristallise en aiguilles jaunes, avec des reflets métalliques verts.

L'acide nitrique attaque facilement l'acide nitronaphtalique et le transforme en acide phtalique.

Amido-oxynaphtoquinon.

Formules { Équiv. . . . $C^{20}H^{7}AzO^{6} = C^{20}H^{5}(AzH^{2})O^{6}$
{ Atom. . . . $C^{10}H^{7}AzO^{3} = OH.C^{10}H^{4}(AzH^{2})O^{2}$.

Syn. : *Acide amidophtalique.*

L'acide nitrophtalique est facilement réduit par l'étain et l'acide chlorhydrique ; le soluté privé, d'étain par l'hydrogène sulfuré, est incolore; neutralisé par la soude, il devient bleu et donne par l'acide acétique un précipité floconneux, rouge brun. On le filtre dans une atmosphère d'acide carbonique, on le lave et on fait cristalliser rapidement dans l'alcool bouillant. Il se présente alors sous forme de longues aiguilles, d'un brun foncé.

On peut aussi opérer la réduction en traitant une solution alcoolique et ammoniacale de l'acide nitré par l'acide sulfhydrique et précipitant par l'acide acétique.

L'acide amidonaphtalique se fonce à l'air de plus en plus, sans doute en s'oxydant. Chauffé à 100°, il se colore en noir; à une température plus élevée, il fond, puis se sublime en petites aiguilles brunes et brillantes. Il se dissout facilement, avec une couleur rouge de sang, dans l'acide acétique et l'alcool bouillant, mais il est peu soluble dans l'eau, même à l'ébullition.

Les alcalis et leurs carbonates le dissolvent avec une couleur bleu foncé. Les sels des autres métaux sont peu solubles ou insolubles.

Le *sel de baryum*, $C^{20}H^{4}Ba(AzH^{2})O^{6}$, est un précipité volumineux, violet foncé, peu soluble dans l'eau bouillante.

Le *sel d'argent*, $C^{20}H^{4}Ag(AzH^{2})O^{6}$, est pulvérulent, gris foncé.

Le *sel de plomb* est un précipité bleu.

L'acide amidonaphtalique est une base faible; l'acide nitrique le convertit en acide phtalique. Traité à l'ébullition par l'étain et l'acide chlorhydrique, il donne une solution incolore, contenant sans doute l'*amidotrioxynaphtaline*, $C^{20}H^{7}(AzH^{2})O^{6}$.

Acide oxynaphtoquinonsulfonique.

Formules { Équiv. . . . . $C^{20}H^{6}S^{2}O^{12}$
{ Atom. . . . . $C^{10}H^{6}SO^{6}$.

Le sel potassique d'un acide trisulfonique a été préparé par Graebe au moyen du dichloronaphtoquinon et du sulfate de potassium :

$$C^{20}H^{4}Cl^{2}O^{4} + 3S^{2}HKO^{6} = 2HCl + C^{20}H^{3}K^{3}S^{6}O^{22}.$$

Traité par les alcalis, il donne du sulfite neutre de potassium, de l'eau et le dérivé $C^{20}H^5KS^2O^{12}$:

$$C^{20}H^5K^3S^6O^{22} + 2KHO^2 = 2S^2K^2O^6 + H^2O^2 + C^{20}H^5KS^2O^{12}.$$

Le sel de potassium de l'acide oxynaphtoquinonsulfonique, $C^{20}H^4K^2S^2O^{12}$, est une poudre rouge, très soluble dans l'eau, insoluble dans l'alcool. Il donne avec le chlorure de baryum un précipité jaune, peu soluble dans l'eau.

Hermann a décrit un dérivé chloré, $C^{20}H^5ClS^2O^{12}$, dont le sel potassique, $C^{20}H^4ClKS^2O^{12}$, est une masse cristalline brune, assez soluble dans l'eau, insoluble dans l'alcool, réductible par une solution d'argent ammoniacale[1].

DIOXYNAPHTOQUINON.

Formules { Équiv. . . . $C^{20}H^6O^8$
Atom. . . . $C^{10}H^6O^4 = (OH)^2.C^4O^{\frac{1}{2}}.{}^0H$

On admet deux corps isomériques répondant à cette formule, α et β.

1° *α-dioxynaphtoquinon.*

L'acide amidonaphtalique est décomposé par la baryte, vers 200°, avec mise en liberté d'ammoniaque et formation de beaucoup de produits secondaires. Par contre, sa transformation en dioxynaphtoquinon s'opère aisément sous l'influence des acides, notamment de l'acide chlorhydrique, à 180-190° :

$$C^{20}H^7AzO^6 + H^2O^2 = AzH^3 + C^{20}H^6O^8.$$

La solution refroidie se remplit de paillettes brunes, mordorées, d'un jaune clair par transparence, parfois de fines aiguilles brunes de même nature. Le rendement est presque théorique, lorsqu'on opère à la température indiquée.

L'α-dioxynaphtoquinon se sublime partiellement en fines aiguilles d'un rouge cinabre. Il est très soluble à chaud dans l'alcool et dans l'acide acétique, peu soluble dans l'éther, la benzine et l'eau bouillante ; ses dissolutions sont rouges.

Les alcalis le dissolvent avec une coloration d'un bleu violet foncé, qui rappelle celle des rosanilines méthylées ; la solution sodique possède un spectre confiné avec des bandes claires dans le vert et l'indigo. Les acides précipitent ces dissolutions en flocons bruns qui s'altèrent à l'air, à la manière des dissolutions alcalines elles-mêmes. Les cristaux sont plus stables.

Sauf ses combinaisons alcalines, les autres sels sont peu solubles ou insolubles.

Le *sel de baryum*, $C^{20}H^4Br^2O^8$, est un précipité volumineux, d'un violet noir.

Le *sel de plomb* est bleu foncé.

Le *sel d'argent*, $C^{20}H^4Ag^2O^8$, est gris bleu ; à l'état sec, il présente l'éclat du laiton.

1. Graebe, *Liebig's Ann. der Chem. und Pharm.*, p. 149, 9.
2. Hermann, *Même recueil*, p. 151, 83.

Le dioxynaphtoquinon se comporte comme une matière colorante : il tient les mordants d'alumine en violet; les mordants de fer en bleu foncé; la soie en violet brun. Toutes ces teintures sont bon teint.

Diehl et Merz ont décrit un dérivé diacétylé que l'on obtient par l'action de l'anhydride acétique, à la température de 160°.

Le *diméthyl-dioxynaphtoquinon*, $C^{20}H^{2}O^{4}(C^{4}H^{4}O^{4})^{2}$, en atomes

$$C^{10}H^{4}(O.C^{2}H^{3}O)^{2}O^{2},$$

cristallise dans l'alcool bouillant en petites écailles brunes.

Traité par l'étain et l'acide chlorhydrique, il fournit une solution incolore, contenant sans doute de la *tétraoxynaphtaline*, $C^{20}H^{8}O^{8}$.

L'acide nitrique étendu le transforme en acide phtalique, ce qui n'arrive pas avec l'isomère suivant.

2° β-*dioxynaphtoquinon* (naphtazarine).

La naphtazarine est une matière colorante qui a été obtenue par Roussin (1860) en réduisant à 200° la dinitronaphtaline par un mélange d'acide sulfurique et de zinc. C'est Kopp qui lui a donné ce nom pour le distinguer de l'alizarine, avec laquelle on l'avait confondue tout d'abord.

En 1870, Liebermann a donné sa véritable formule et l'a considérée comme un dioxynaphtoquinon, reproduisant la naphtaline par la poudre de zinc. Enfin, vers la même époque, Aguiar et Baeyer ont démontré qu'elle dérive de l'α-dinitronaphtaline, fusible à 214°.

Pour la préparer, on chauffe à 200° un mélange de 400 p. d'acide sulfurique ordinaire et 40 grammes d'acide fumant; on ajoute alors 12 à 15 grammes de zinc granulé, de manière à ce que la température ne dépasse pas 200°. Après une heure d'action, on verse le liquide dans 10 fois son volume d'eau, on filtre à chaud et on purifie par sublimation les cristaux qui se déposent par le refroidissement.

On obtient d'ailleurs de la naphtazarine par l'action seule de l'acide sulfurique à 200° sur la dinitronaphtaline, sans l'emploi de la poudre de zinc; seulement l'opération est un peu longue. (Aguiar et Graebe.)

Le β-naphtoquinon cristallise en aiguilles rouges, volatilisables au-dessus de 215°, sous forme de vapeurs jaunes qui se déposent en aiguilles cristallines d'un rouge très foncé. Il est peu soluble dans l'alcool, l'éther, une solution bouillante d'alun; sa solution alcoolique est violette. A chaud, il se dissout assez bien dans l'acide sulfurique étendu, mais il s'en sépare sous forme d'une gelée rouge et les eaux mères restent fortement colorées en violet. Il se dissout également dans les alcalis caustiques ou carbonatés avec une couleur bleu violet. La solution ammoniacale donne des précipités pourpres avec les sels de baryum et de calcium, à la manière de l'alizarine; mais elle précipite l'alun et l'acétate de plomb en violet plus ou moins bleuâtre.

Il teint les mordants de fer en gris plus ou moins verdâtre; ceux de l'alumine en violet; ses teintures se dégradent dans le bain de savon bouillant et finissent même par disparaître.

La solution de naphtazarine est très stable et ne s'altère pas, même en présence de l'acide sulfurique; mais si on l'abandonne au contact de l'air et d'un excès d'am-

moniaque, elle passe peu à peu au brun et laisse déposer une poudre noire, qui se dissout en bleu dans l'alcool et qui vire au rouge sous l'influence des acides.

TRIOXYNAPHTOQUINON.

Formules { Équiv. . . . $C^{20}H^{6}O^{10}$
Atom. . . $C^{10}H^{6}O^{5} = (OH)^{3}C^{10}H^{3}O^{2}$.

Il se forme en chauffant à 200° la naphtazarine avec de l'acide sulfurique; aussi l'obtient-on comme produit secondaire dans la préparation de cette matière colorante :

$$C^{20}H^{6}O^{8} + S^{2}H^{2}O^{8} = S^{2}O^{4} + H^{2}O^{2} + C^{20}H^{6}O^{10}.$$

La naphtazarine brute renferme le trioxynaphtoquinon à l'état d'un produit noir, à peine soluble dans l'eau bouillante et difficile à séparer par sublimation. Après des traitements à l'eau bouillante et à l'acide sulfurique concentré pour enlever la naphtazarine, le résidu noir est dissous dans les alcalis, puis précipité par l'acide chlorhydrique.

Qu'il soit obtenu directement ou à l'aide de la naphtazarine, le trioxynaphtoquinon est un corps amorphe, rougeâtre, à éclat métallique, soluble en bleu dans les alcalis, insoluble dans les dissolvants ordinaires, excepté dans un mélange d'acide acétique glacial et d'alcool, qui en prend une petite quantité. Il est réduit par la poussière de zinc et ramené à l'état de naphtaline.

Dans quelques opérations, l'action de l'acide sulfurique va plus loin, car il semble se former un mélange de trioxynaphtoquinon et de *tétroxynaphtoquinon*, $C^{20}H^{6}O^{12}$. (Aguiar et Baeyer.)

2°

β-NAPHTOQUINON.

Formules { Équiv. . . . $C^{20}H^{6}O^{4}$
Atom. . . . $C^{10}H^{6}O^{2} = C^{10}H^{6} \lt \begin{matrix} O \\ \vert \\ O \end{matrix}$.

Il a été obtenu par Stenhouze et Groves en attaquant par l'acide chromique l'amido-β-naphtol. Il a été ensuite préparé par Jacobson en oxydant le chlorhydrate d'amido-β-naphtol, dérivé du nitro-β-acétonaphtalide, par un mélange de dichromate de potassium et d'acide sulfurique.

De son côté, Siebermann l'a préparé en mélangeant l'*orange de β-naphtol* avec trois fois son poids de chlorure d'étain et en chauffant le tout à une douce chaleur avec de l'acide chlorhydrique; il se forme une bouillie cristalline, incolore, qui est

une combinaison d'amidonaphtol et d'étain; on le décompose par l'acide chlorhydrique, on transforme l'amidonaphtol en chlorhydrate que l'on décompose par la soude. L'amidonaphtol ainsi formé est identique avec celui de Jacobson, et aussi avec celui de Stenhouse et Groves : il fournit par oxydation du β-naphtoquinon.

Pour préparer le β-naphtoquinon, on dissout 1,8 p. d'amidonaphtol dans 6 p. d'acide sulfurique étendu (1 vol. d'acide concentré pour 2 vol. d'eau). On verse cette solution dans un soluté de 3 p. de dichromate de potassium et de 20 p. d'eau : le quinon, qui se précipite, est purifié par cristallisation.

Il cristallise dans l'éther en petites aiguilles rouges, inodores,; dans la benzine bouillante, en lamelles orangées. Il se distingue de son isomère par sa couleur et par une solubilité moindre dans les dissolvants.

Les corps réducteurs, comme l'acide sulfureux, l'acide iodhydrique, le transformant en β-*hydronaphtoquinon*, corps qui cristallise en feuillets argentins, solubles dans les alcalis avec une coloration jaune, devenant verte au contact de l'air.

Chauffé graduellement, il brunit vers 110-115°, se ramollit, puis noircit, à tel point qu'il est impossible de déterminer exactement son point de fusion.

Traité par l'acide nitrique bouillant, il se convertit en acide phtalique.

Avec l'aniline, il donne de l'*anilidonaphtoquinon ;* en présence d'un excès de cette base, du *dianilidonaphtoquinon.*

Les atomistes admettent que, dans la formation du β-naphtoquinon, la substitution de l'oxygène à l'hydrogène se fait dans le même noyau benzinique, conformément au schéma suivant :

```
        CH    CO
 HC  /  \ C /  \  CO
    |     |     |
 HC  \  / C \  /  CH
        CH    CH
```

Dérivés du β-Naphtoquinon.

Nitro-β-Naphtoquinon.

Formules { Équiv. . . . $C^{20}H^5(AzO^4)O^4$
Atom. . . . $C^{10}H^5(AzO^4)O^2$.

Il se prépare en chauffant au bain-marie un mélange de 10 p. de β-naphtoquinon et de 72 p. d'acide nitrique d'une densité de 1,20. Par le refroidissement, il se dépose des cristaux écarlates, que l'on purifie par plusieurs cristallisations dans la benzine bouillante, puis, finalement, dans une petite quantité d'acide acétique cristallisable.

Les cristaux, qui rappellent ceux de l'acide chromique, sont insolubles dans le sulfure de carbone et l'essence de pétrole, légèrement dans l'éther, encore mieux dans la benzine et l'alcool bouillants, mais surtout dans l'acide acétique bouillant ;

l'eau et l'acide acétique étendu n'en prennent que de petites quantités. Il fond à 158°. (Stenhouse et Groves).

Traité par l'acide iodhydrique et le phosphore, il fournit de grandes tables rouges, constituant sans doute le nitro et l'amido-hydroquinon correspondants.

Il donne de l'acide phtalique à l'oxydation.

L'alcool l'altère à l'ébullition et l'acide sulfurique ne le dissout qu'en le décomposant.

Anilidonaphtoquinon.

Formules { Équiv. . . . $C^{32}H^{11}AzO^4$
Atom. . . . $C^{16}H^{11}AzO^2 = OH\beta.C^{10}H^5\langle^{O\alpha}_{(Az.C^6H^5)\alpha.}$

Syn. : β-*naphtoquinonanilide.*

Ce dérivé a été obtenu par Liebermann et Jacobson en mélangeant une dissolution alcoolique concentrée de 1 p. de β-naphtoquinon avec une solution alcoolique de 1,5 p. d'aniline :

$$C^{20}H^6O^4 + C^{12}H^7Az = C^{32}H^{11}AzO^4 + H^2.$$

Il se produit en même temps la combinaison hydroquinonique correspondante; celle-ci reste dissoute, s'oxyde au contact de l'air et fournit une nouvelle quantité de β-naphtoquinonanilide. (Zincke.)

Il cristallise en aiguilles rouges, fusibles à 240°, sublimables, mais en décomposant partiellement. Il est insoluble dans l'eau, peu soluble dans l'alcool, la benzine et le toluène, un peu mieux à chaud dans l'acide acétique cristallisable et surtout dans l'acide sulfurique. Avec l'acide chlorhydrique, il engendre un sel jaune, décomposable par l'eau.

Sous l'influence d'une ébullition prolongée, les acides le dédoublent en aniline et en oxy-α-naphtoquinon :

$$C^{32}H^{11}AzO^4 + H^2O^2 = C^{12}H^7Az + C^{20}H^6O^6.$$

Avec l'acide acétique, vers 140-150°, il donne encore de l'oxy-α-naphtoquinon, ce qui équivaut encore à transformer le dérivé β en dérivé α. Le même dédoublement s'opère à chaud avec l'alcool sulfurique, l'éther bromhydrique, ou encore en traitant par le chlorure acétique le sel argentique $C^{32}H^{10}AgAzO^4$. (Zincke.)

Liebermann a confirmé cette transformation de la modification β en la modification α sous l'influence de l'acide acétique. Il admet qu'elle s'opère en deux phases : dans la première, l'acide acétique dédouble l'aniline en oxynaphtoquinon et acétate d'aniline :

$$C^{32}H^{11}AzO^4 + C^4H^4O^4 + H^2O^2 = C^4H^4O^4.C^{12}H^7Az + C^{20}H^6O^6.$$

Dans la seconde, la réaction inverse a lieu, l'acétate réagissant sur l'oxynaphtoquinon avec production d'α-naphtoquinonanilide.

Avec l'acide acétique, ces deux phases se produisent simultanément; mais la première est facilement mise en évidence avec l'acide chlorhydrique, car on peut alors isoler le produit intermédiaire, l'α-oxynaphtoquinon; or, ce dernier, traité par l'acétate d'aniline, engendre l'α-quinonanilide, fusible à 191°, insoluble à froid dans les alcalis.

A l'ébullition, la soude dédouble la modification α en aniline et en oxynaphtoquinon, réaction qui ne s'observe pas avec la variété β, laquelle ne donne que les produits de décomposition de l'oxynaphtoquinon, ce dernier étant plus sensible à l'action des alcalis que l'anilide β elle-même. (Liebermann.)

L'anilidonaphtoquinon, en solution sulfocarbonique, fournit avec le brome un produit d'addition; l'acide sulfureux n'a pas d'action sur lui, même à chaud.

Il se distingue de son isomère α par sa solubilité à froid dans les alcalis; en outre, il présente les caractères d'un acide faible, mais ses combinaisons métalliques sont difficiles à préparer à l'état de pureté.

Les sels alcalins sont solubles dans l'eau et dans l'alcool, insolubles dans les lessives alcalines.

Le *sel de baryum*, $C^{32}H^{10}BaAzO^4$, est peu soluble dans l'eau; il cristallise dans l'alcool en aiguilles rouges.

Le *sel de calcium* présente les mêmes caractères.

Le *sel de plomb* est un précipité rouge brun, insoluble dans l'alcool.

Le *sel de zinc* se dépose en fines aiguilles, lorsqu'on ajoute de l'eau à sa solution alcoolique.

Le *sel de mercure* est en lamelles brunes, brillantes. Il est basique, comme les deux sels précédents.

Le *sel d'argent* est insoluble dans l'eau et dans l'alcool. Il sert à préparer les dérivés éthérés.

Pour préparer ces derniers, il suffit de faire réagir l'iodure ou le bromure alcoolique sur la combinaison argentique. On peut aussi faire bouillir, avec un léger excès de bromure, l'anilide β, dissoute dans l'alcool, avec du sodium. (Zincke.)

L'*éther méthylique*, $C^{34}H^{13}AzO^4 = C^2H^2(C^{32}H^{11}AzO^4)$, en atomes

$$C^{17}H^{13}AzO^2 = CH^3.C^{16}H^{10}AzO^2,$$

cristallise en aiguilles jaunes, fusibles à 150-151°, assez solubles dans l'alcool et dans l'éther.

L'*éther éthylique*, $C^4H^4(C^{32}H^{11}AzO^4)$ est sous forme de grands prismes rouges, brillants, transparents, fusibles à 104°. Il est soluble dans l'alcool bouillant, l'éther, la benzine, le chloroforme.

Bouilli avec de l'acide chlorhydrique, il donne de l'oxynaphtoquinon et des aiguilles fusibles à 106°.

L'*éther propylique*, $C^6H^6(C^{32}H^{11}AzO^4)$, ressemble au précédent. Il fond à 103-104°.

L'*éther isopropylique* est en cristaux jaunes, volumineux, solubles dans l'alcool bouillant et dans l'éther. Il fond à 99-100°.

Les alcalis résinifient ces éthers, sans les saponifier.

L'acide acétique les dissout et le soluté, qui prend rapidement une coloration rouge, renferme alors un peu d'aniline α et de β-dianilide.

Avec l'acide sulfurique, la dissolution s'opère également à chaud. En étendant

ensuite l'eau, on obtient avec l'éther éthylique des aiguilles jaunes, fusibles à 105°, mais pas d'anilide-β, ce qui s'observe au contraire avec l'éther isopropylique; ce dernier, bouilli avec de l'acide chlorhydrique, fournit des aiguilles jaunes, fusibles à 111-113°. Les composés ainsi produits ne paraissent pas être des éthers de l'oxynaphtoquinon.

L'acide azoteux donne avec le quinonanilide-β des résultats intéressants, qui ont été signalés par Zincke.

Lorsqu'on fait passer un courant de gaz azoteux dans de l'alcool tenant de l'anilide-β en suspension, il y a peu à peu dissolution, et si l'on arrête le courant avant que la dissolution soit complète, il se dépose lentement des aiguilles blanches ou jaunâtres, dépôt qui est favorisé par l'acide azotique, ou l'acide acétique. En continuant le courant gazeux, le soluté s'échauffe, entre en ébullition et laisse déposer un composé cristallin rouge.

La *combinaison blanche* est peu stable. La chaleur lui fait perdre les éléments de l'alcool et la transforme dans le corps rouge; il en est de même lorsqu'on essaye de la faire cristalliser dans l'acide acétique; mais on peut la faire cristalliser dans l'alcool.

La *combinaison rouge* est très stable. Elle est peu soluble dans l'alcool et dans la benzine; les acides azotique et sulfurique concentrés la dissolvent sans l'altérer; il en est de même de l'acide acétique bouillant, qui l'abandonne par refroidissement sous forme de longues aiguilles rouges, fusibles à 245°. L'acide chromique agit sur le soluté acétique en produisant un corps fusible à 196-197°, tandis que les agents réducteurs engendrent un *composé bleu*.

L'ammoniaque et le carbonate de sodium sont sans action. La potasse la dissout d'abord, puis la transforme en un composé cristallin *jaune*, qui se dépose dans l'alcool en petites aiguilles jaune de soufre, fusibles à 207°.

La *combinaison bleue*, qui s'obtient facilement en chauffant le corps rouge avec un bisulfite alcalin jusqu'à dissolution, puis précipitant par l'acide sulfurique, est soluble dans l'acide acétique bouillant, peu soluble dans l'alcool, l'éther et la benzine.

Elle joue le rôle d'une base faible, car ses sels sont peu stables. Le chlorhydrate cristallise en petites aiguilles foncées.

Elle fournit par l'action de l'anhydride acétique bouillant un dérivé acétylé, fusible à 215° et cristallisant dans l'alcool en lamelles dorées.

La combinaison *rouge* paraît résulter de la substitution de AzO^2 à H et renfermer $C^{32}H^{10}(AzO^2)AzO^4$; le corps *blanc* qu'on obtient d'abord contenant de l'alcool en plus.

Le corps *bleu* représente le dérivé amidé correspondant, $C^{32}H^{10}(AzH^2)AzO^4$. Il fournit par oxydation un composé *jaune rouge*, qui cristallise dans l'acide acétique en lamelles ou en aiguilles fusibles à 275°, et dont la composition se rapproche de la formule $C^{32}H^9(AzH)AzO^4$. (Zincke.)

Dianilido-naphtoquinon.

Formules { Equiv. . . $C^{44}H^{16}Az^2O^2$
{ Atom. . . $C^{22}H^{16}AzO$ $= (AzH.C^6H^6)\beta.C^{10}H^5 \begin{smallmatrix} O \\ (AzC^6H^5)\alpha \end{smallmatrix}$

Il prend naissance lorsque l'on fait bouillir une solution alcoolique de β-naphtoquinon avec un excès d'aniline. Il se forme encore en faisant bouillir avec de l'aniline une solution acétique de dérivé éthéré de l'oxynaphtoquinon, ou d'oximidonaphtol (Zincke), ou enfin de chlorhydrate de diimidonaphtol (Goës).

Il fond à 179-180°, se dissout dans l'acide acétique, qu'il colore en violet, en formant un acétate décomposable par l'eau. Il est insoluble dans une lessive de soude, ce qui le différencie et permet de le séparer de l'anilidonaphtoquinon. Avec les agents réducteurs, il fournit des combinaisons incolores, qui rougissent à l'air.

Ses sels sont noirs ou violacés, solubles dans l'alcool, dédoublables par l'eau en acide et en dianilidonaphtoquinon.

Le *chlorhydrate*, $C^{44}H^{16}Az^2O^2.HCl$, est en lamelles qui se dissolvent dans l'alcool avec une coloration violette.

Il se combine au chlorure de zinc pour former des lamelles noirâtres, décomposables par l'alcool.

L'*iodhydrate*, $C^{44}H^{16}Az^2O^2.HI$, est en petites aiguilles noirâtres, très stables.

Éthylanilidonaphtoquinon.

Formules { Équiv. . . $C^{36}H^{15}AzO^4$
{ Atom. . . $C^{18}H^{15}AzO^2 = Az(C^2H^5)(C^6H^5)(C^{10}H^5O^2$.

Dérivé obtenu par Elsbach en chauffant le β-naphtoquinon avec une solution alcoolique d'éthylaniline. Par le refroidissement, il se dépose, au bout de quelque temps, des aiguilles rouges sombres, fusibles à 165°, insolubles dans la soude, solubles dans l'acide sulfurique, avec une coloration jaune.

Avec l'acide chlorhydrique étendu, à l'ébullition, on reproduit l'éthylaniline et de l'oxynaphtoquinon.

Toluinaphtoquinon.

Formules { Équiv. . . $C^{34}H^{15}AzO^4$
{ Atom. . . $C^{17}H^{15}AzO^2 = OH.C^{10}H^5 \begin{smallmatrix} O \\ Az(C^7H^7) \end{smallmatrix}$.

On obtient l'*ortho-toluinaphtoquinon* en chauffant pendant quelques instants le

β-naphtoquinon avec de l'ortho-toluidine en solution alcoolique. Par le refroidissement, il se dépose des aiguilles rouges, fusibles à 240°, solubles en rouge dans l'acide sulfurique, en jaune dans les alcalis, décomposables par l'acide chlorhydrique en oxynaphtoquinon et ortho-toluidine. (Elsbach.)

Le *para-toluinaphtoquinon* se prépare en faisant bouillir avec un peu d'alcool 1 p. de β-naphtoquinon avec 2 p. de para-toluidine.

Il est en aiguilles rouges, fusibles à 246°, solubles dans l'acide acétique cristallisable et l'acide sulfurique avec une coloration rouge, ainsi que dans les lessives alcalines étendues.

A 150°, l'acide chlorhydrique le dédouble en para-toluidine et oxynaphtoquinon.

L'*éther éthylique* correspondant fond à 132-133°.

Le *nitroso-toluidonaphtoquinon* est en longues aiguilles rouges qui fondent à 240-245°.

D'après Zincke et Brauns, les éthers du naphtoquino-toluide-β se préparent en faisant réagir les iodures alcooliques sur la combinaison argentique.

L'*éther méthylique*, $C^{34}H^{12}(C^2H^5)AzO^4$, se dépose dans l'alcool en cristaux d'un rouge clair, fusibles à 150°.

L'*éther éthylique* est en gros cristaux rouges, qui fondent à 135-137°, tandis que l'éther isopropylique fond à 137-139°.

L'acide acétique bouillant transforme ces derniers en *ditoluide*, tandis que l'acide chlorhydrique, par une action suffisamment prolongée, engendre de l'oxynaphtoquinon. L'acide nitrique les dissout et l'eau précipite des dérivés qui peuvent cristalliser; par exemple, celui qui correspond à l'éther éthylique fond à 177-179°.

L'acide azoteux agit sur le naphtoquinotoluide comme sur l'aniline. Le produit de la réaction, effectuée en présence de l'acide acétique et de l'alcool, cristallise dans l'acide acétique en petites aiguilles rouges; avec l'alcool seul, on obtient une combinaison alcoolique cristallisée, incolore, dédoublable par la chaleur et qu'on peut d'ailleurs former directement au moyen des deux composants.

Le *corps rouge*, qui paraît être un dérivé nitrosé résultant d'une double molécule de toluide, a pour composition $C^{68}H^{22}Az^4O^{12}$. Les agents réducteurs, de préférence le bisulfite de sodium, le transforment en une dérivé bleu, par suite de la substitution à 4 équivalents d'oxygène d'une quantité équivalente d'hydrogène.

Le *corps bleu*, $C^{68}H^{26}Az^4O^8$, est soluble dans l'alcool et forme une combinaison acétique, décomposable par l'eau. Il se combine avec les acides pour former des *dérivés rouges*, inaltérables dans l'alcool; avec les alcalis, on obtient des *sels verts*, insolubles dans l'alcool.

Il donne avec l'anhydride acétique un *dérivé tétracétylé*, précipitable par l'eau, cristallisable dans l'alcool, fusible à 190-191°. L'oxydation par l'acide nitrique fait apparaître un *corps orangé*, cristallisable dans l'acide acétique, fusible à 260-265°, ayant pour formule $C^{68}H^{22}Az^4O^8$.

Le corps nitrosé se dissout à chaud dans la soude, puis laisse déposer presque aussitôt un *dérivé jaune*, cristallisable dans l'alcool, fusible à 224°, inattaquable par l'acide chromique. Ce corps est converti par le bisulfite de potassium bouillant en un produit très instable, qui régénère à l'air le produit jaune. Ce dernier renferme l'azote et l'hydrogène dans le rapport de $Az^5 : O^4$. (Zincke et Brauns.)

Dinaphtyldiquinon.

Formules { Équiv. . . $C^{40}H^{10}O^8$
Atom. . . $C^{20}H^{10}O^4$.

Lorsqu'on chauffe vers 50° le β-naphtoquinon avec un acide minéral, comme l'acide sulfurique étendu de 2 vol. d'eau, il se précipite par une addition d'eau un corps analogue au quinhydron, le *dinaphtylquinhydron*, $C^{40}H^{12}O^8$.

C'est une poudre rouge, insoluble dans l'eau, le sulfure de carbone et la ligroïne, à peine dans la benzine, soluble dans l'acide acétique. Cette dernière, d'un rouge brun, est attaquée par l'acide sulfureux; le soluté sulfurique est d'un vert foncé. L'acide iodhydrique le convertit en aiguilles incolores, tandis que les agents oxydants le transforment, au contraire, en dinaphtyldiquinon.

Le *dinaphtyldiquinon* cristallise en petits prismes orangés, brillants, insolubles dans l'eau, à peine solubles dans les dissolvants ordinaires. C'est un corps très stable, que l'acide nitrique dissout à chaud pour le déposer sans altération par le refroidissement. Il est également soluble dans l'acide sulfurique concentré.

Les agents réducteurs convertissent ce quinon en *dinaphtyldihydroquinon* ou *dinaphtyldiquinol*, $C^{40}H^{14}O^8$, en atomes

$$C^{40}H^{14}O^4 = C^{20}H^{10}(OH)^4.$$

La réduction s'opère en abandonnant pendant 24 heures le quinhydron avec le double de son volume d'une solution saturée d'acide sulfureux.

Ce nouveau dérivé est formé d'aiguilles incolores, fusibles à 176°, ne se dissolvant facilement que dans l'acide acétique.

On l'a envisagé comme le *tétraphénol* du dinaphtyle, constituant l'un des termes d'une nouvelle classe de corps, les *diquinols*. Le quinon ordinaire et l'α-naphtoquinon fournissent des produits analogues de condensation.

Le dinaphtoquinhydron est une combinaison de dinaphtyldihydroquinon et de dinaphtyldiquinon, dernier corps qui prend d'ailleurs naissance sous l'influence du brome, d'après l'équation suivante :

$$C^{40}H^{12}O^8 + Br^2 = 2HBr + C^{40}H^{10}O^8.$$

β-*Naphtoquinon-phénylhydrazine.*

Formules { Équiv. . . $C^{32}H^{12}Az^2O^2$.
Atom. . . $C^{16}H^{12}Az^2O$.

D'après Zineke, on obtient ce dérivé en ajoutant une solution aqueuse de chlorhydrate de phénylhydrazine à du naphtoquinon, arrosé d'alcool ou d'acide acétique.

La solution devient rouge, dégage des gaz, puis laisser déposer de petites aiguilles rouges, qu'on purifie par de nouvelles cristallisations dans l'alcool :

$$C^{20}H^{6}O^{4} + C^{12}H^{8}Az^{2} = H^{2}O^{2} + C^{32}H^{12}Az^{2}O^{2}.$$

Ainsi obtenus, ces cristaux fondent à 138°. Ils sont insolubles dans l'eau, solubles dans l'alcool bouillant ; les alcalis et les acides étendus finissent par les dissoudre, mais en contractant des combinaisons.

La solution dans l'acide sulfurique concentré est d'un bleu violet et précipitable par l'eau.

Dans la préparation du β-naphtoquinon-phénylhydrazine, Zincke a vu se former une combinaison cristalline, blanche, dont la nature est encore inconnue.

II

QUINONS $C^{24}H^{10}O^{4}$.

GAÏAQUINON.

Formules { Équiv. . . . $C^{24}H^{10}O^{4}$
Atom. . . . $C^{12}H^{10}O^{2}$

Lorsqu'on distille la pyrogaïacine dans un courant d'hydrogène, avec de la poudre de zinc, on obtient un produit cristallisé, souillé d'un liquide huileux que l'on sépare par expression. On dissout le produit dans l'éther, on filtre, on chasse l'éther, et on fait bouillir le résidu avec de la potasse pour enlever la pyrogaïacine entraînée. Lorsque la potasse ne se trouble plus par l'acide chlorhydrique, on lave le produit à l'eau chaude, on l'exprime, on le distille et on achève de le purifier par sublimation. On obtient ainsi un carbure d'hydrogène, le *gaïacène*, qui cristallise en aiguilles brillantes, douées d'une fluorescence bleue, fusibles à 100-101°, ayant pour formule $C^{24}H^{12}$.

Oxydé par l'acide chromique, en solution acétique, ce carbure se transforme en gaïaquinon :

$$C^{24}H^{12} + 3O^{2} = H^{2}O^{2} + C^{24}H^{10}O^{4}.$$

Le gaïaquinon se dépose de la solution acétique lorsque celle-ci est additionnée d'eau. Il en reste une certaine quantité que l'on isole, par distillation et extraction au moyen de l'éther, de la substance entraînée par la vapeur d'eau, et que l'on purifie par sublimation.

Le gaïaquinon cristallise par sublimation en aiguilles d'un jaune citron, fusibles à 121-122°, assez solubles dans l'eau, insolubles dans les lessives alcalines et les sulfites alcalins. (Wieser.)

L'histoire de ce corps est incomplète.

CHAPITRE V

QUINONS, $C^{2n}H^{2n-16}O^4$ et $C^{2n}H^{2n-18}O^4$

QUINONS $C^{24}H^8O^4$.

On connaît actuellement trois dérivés quinoniques répondant à cette formule :

1° Le tétrabromodiphénylquinon, $C^{24}H^4Br^4O^4$;

2° Le tétrachlorodiphénylquinon, $C^{24}H^4Cl^4O^4$;

3° Le tétraoxydiphénoquinon, $C^{24}H^8O^{12}$.

1° *Tétrabromodiphénylquinon.*

Le diphénol, $C^{24}H^{10}O^4$, donne des produits d'oxydation qui varient suivant la nature des agents oxydants. On obtient un résultat plus satisfaisant lorsqu'on prend pour point de départ le diphénol tétrabromé, $C^{24}H^6Br^4O^4$. (Magatti.)

Ce dérivé s'obtient en ajoutant du brome à une solution de diphénol dans de l'acide acétique cristallisable, tant que la décoloration se produit. Arrivé à ce terme, on chauffe pendant quelques instants au bain-marie : par le refroidissement, il se dépose des cristaux que l'on comprime dans du papier buvard et que on purifie par cristallisation dans l'alcool. On obtient ainsi de longues aiguilles de diphénol tétrabromé, fusibles à 264°, peu solubles dans l'alcool, l'éther, l'acide acétique, insolubles dans l'eau, mais facilement solubles dans les lessives alcalines.

L'acide azotique fumant donne avec ce dérivé tétrabromé un produit d'oxydation constant. A cet effet, on dissout 3 p. de diphénol tétrabromé dans 3 p. d'acide acétique cristallisable, on ajoute quelques gouttes d'acide azotique fumant et on chauffe à 95° environ ; le soluté, devenu rouge, dépose par le refroidissement des cristaux de tétrabromodiphénylquinon.

Ces cristaux sont d'un brun foncé par transparence et d'un bleu d'acier par réflexion. Ils ne fondent pas, brûlent difficilement sur une lame de platine. Ils se

dissolvent dans l'acide sulfurique concentré avec une coloration violette et l'eau en précipite un corps couleur rouge brique.

L'acide sulfureux, par réduction, ramène le tétrabromodiphénylquinon à l'état de phénol tétrabromé.

2° *Tétrachlorodiphénylquinon.*

Le chlore agit sur le diphénol à la manière du brome.

Le dérivé tétrachloré s'obtient en faisant passer un courant de chlore dans une solution acétique de diphénol. Les cristaux qui se forment au sein de cette solution sont repris par l'alcool, qui les laisse déposer sous forme de fines aiguilles transparentes, fusibles à 233°, ayant pour composition $C^{24}H^{6}Cl^{4}O^{4}$.

Oxydé comme précédemment, ce dérivé tétrachloré perd une molécule d'hydrogène et se transforme en tétrachlorodiphénylquinon.

Ce quinon tétrachloré ne fond pas. Il est insoluble dans les dissolvants ordinaires; l'acide sulfurique concentré le dissout avec une coloration rouge sang, qui disparaît un peu au-dessus de 100° ; en même temps, il se dépose un corps cristallisé en fines aiguilles incolores. Le diphénol tétrabromé donne la même réaction avec l'acide sulfurique.

3° *Tétraoxydiphénylquinon.*

Formules { Équiv. . . . . $C^{24}H^{8}O^{12}$
Atom. . . . . $C^{12}H^{8}O^{6} = C^{12}H^{4}(OH)^{4}O^{2}$

Ce dérivé a été obtenu par Siebermann et Burg[1].

II

QUINONS $C^{26}H^{8}O^{4}$.

1° FLUORÉNOQUINON.

Ce corps a été obtenu par Barbier en oxydant le fluorène par l'acide chromique :

$$C^{26}H^{10} + 3O^{2} = H^{2}O^{2} + C^{26}H^{8}O^{4}.$$

Pour le préparer, on dissout séparément le fluorène et l'acide chromique dans de l'acide acétique cristallisable, en employant les proportions suivantes :

Carbure . . . . 15 grammes.
Acide chromique. . . 30 —

Chaque corps étant dissous dans 4 à 5 fois son poids d'acide acétique.

1. Liebig's *Ann. der Ch. und Pharm.*, t. IX, 1887.

En versant peu à peu la dissolution oxydante dans celle du carbure, la réaction s'effectue à l'instant même avec une forte élévation de température et le mélange se colore en vert. On agite et on laisse la réaction se calmer après chaque affusion; autrement l'attaque deviendrait tellement énergique que l'acide acétique entrerait en ébullition.

Lorsqu'on a versé toute la dissolution chromique, on laisse digérer au bain-marie pendant quelque temps, puis on précipite par l'eau. Il se sépare une masse jaune rougeâtre, spongieuse, que l'on divise et qu'on lave à l'eau froide, d'abord par décantation, puis sur un filtre avec de l'eau tiède, jusqu'à ce que les eaux de lavage ne soient plus colorées. Le produit séché est dissous à chaud dans un mélange d'alcool et de benzine : par le refroidissement, il se sépare des grains jaunâtres, que l'on purifie par de nouvelles cristallisations dans la benzine.

Il se forme simultanément, dans cette réaction, du diphénylénacétone :

$$C^{26}H^{10} + 2O^2 = H^2O^2 + C^{26}H^8O^2.$$

Le fluorénoquinon se dépose de ses dissolutions dans la benzine sous forme de petites masses jaunes, arrondies, formées de granulations groupées autour d'un centre commun. Il fond à 181-182°. La potasse, qui en dissout une petite quantité à chaud, le transforme en une substance brune, dont la production est accompagnée de l'odeur du diphényle.

A 100°, l'acide sulfureux l'attaque et le change en une matière qui se dépose par le refroidissement sous formes de fines aiguilles blanches, constituant sans doute le *fluoréno-hydroquinon*, $C^{26}H^{10}O^4$.

Chauffé vers 180° avec de l'acide iodhydrique et du phosphore rouge, le fluorénoquinon régénère le fluoréne.

En chauffant doucement du phénol avec 5 à 6 p. d'oxyde de plomb, puis portant le mélange à une température élevée, Graebe d'abord, puis Behr et Van Dorp ont obtenu de l'oxyde de diphénylène, ainsi qu'un composé cristallisé en aiguilles. Ce dernier corps est insoluble dans les alcalis, soluble dans l'alcool, moins facilement dans la benzine. Il fond à 173-174° et répond à la formule $C^{26}H^8O^4$. Il fournit avec le brome un dérivé bibromé, $C^{26}H^6Br^2O^4$, cristallisable en aiguilles, fusible à 211-212°.

La formation d'un corps à 26 équivalents de carbone, en partant du phénol, corps qui paraît être le fluorénoquinon, est sans doute due à la présence du crésylol dans le phénol qui a servi de point de départ à ces expériences.

2° γ-MÉTHYLÉNODIPHÉNYLÉNOQUINON.

Obtenu par Carnelley en oxydant par l'acide chromique, en solution acétique, le γ-méthylénodiphénylène, $C^{26}H^{10}$.

Il cristallise dans l'alcool en aiguilles jaune d'or, fusibles à 280°, à peine solubles dans l'alcool froid, un peu mieux dans l'alcool bouillant. Lorsqu'on le chauffe, il se sublime, sans entrer en fusion.

3° δ-MÉTHYLÉNODIPHÉNYLÉNOQUINON.

Se prépare, comme le précédent, au moyen du δ-méthylénodiphénylène.

Poudre blanche, susceptible de se sublimer en aiguilles qui fondent à 276-278°. (Carnelley.)

DITHYMOLÉTHYLÉNOQUINON.

Formules { Équiv. . . . . $C^{44}H^{26}O^{4}$
Atom. . . . . $C^{22}H^{26}O^{2}$

Lorsqu'on oxyde le dithymyléthène par le ferricyanure de potassium, en solution neutre, il donne des cristaux verts qui fondent à 214-215°, et qui répondent à la formule $C^{88}H^{54}O^{8}$. Si cette action a lieu sur la solution alcoolique, additionnée d'une petite quantité de carbonate sodique, on obtient un précipité floconneux, rouge, que le chloroforme dissout en abondance en cristaux d'un rouge foncé, ayant pour formule $C^{44}H^{26}O^{4}$. Ce corps rouge, qui fond à 215°, est facilement décomposé par les acides et par les alcalis. La solution alcoolique, mélangée avec une solution de dithymyléthène, laisse déposer à l'évaporation des cristaux verts du corps $C^{88}H^{54}O^{8}$, qui représente par conséquent un quinhydron.

Quant au quinon $C^{44}H^{26}O^{4}$, l'acide sulfureux le réduit avec régénération de dithymyléthène, accompagné de produits résineux secondaires, si la réduction a lieu à 100°. (Jaeger.)

CHAPITRE VI

QUINONS $C^{2n}H^{2n-20}O^{4}$.

Les quinons qui répondent à cette formule sont très importants. C'est parmi eux que vient prendre place l'anthraquinon, qui comprend parmi ses dérivés oxydés l'alizarine et la purpurine.

On a déjà dit que beaucoup de ces corps pouvaient être considérés comme des acétones doubles ou quinons acétoniques. On y rencontre également des cas d'isomérie nombreux, dont on a essayé de donner des formules rationnelles, comme le phénanthraquinon et l'anthraquinon.

Les atomistes admettent que dans l'anthraquinon,

$$C^6H^4 \left\langle \begin{matrix} CO \\ CO \end{matrix} \right\rangle C^6H^4,$$

les deux atomes d'oxygène ont pris la place des deux atomes d'hydrogène reliant entre eux les deux restes benzéniques. Mais ils ne sont plus d'accord sur la façon dont ces deux atomes échangent leurs atomicités. En effet, la formule précédente peut être écrite, sous ce rapport, de deux manières différentes :

$$C^6H^4 \left\langle \begin{matrix} CO \\ \| \\ CO \end{matrix} \right\rangle C^6H^4 \quad \text{ou} \quad C^6H^4 \left\langle \begin{matrix} C=O \\ C=O \end{matrix} \right\rangle C^6H^4.$$

La seconde formule rationnelle répond à un diacétone, ce qui est d'accord avec les propriétés générales de l'anthraquinon.

Pour le phénanthraquinon, on a proposé les formules suivantes, la deuxième répondant à un dérivé diacétonique :

$$\begin{matrix} C^6H^4.C.O \\ | \quad \| \;\; | \\ C^6H^4.C.O \end{matrix} \quad \text{et} \quad \begin{matrix} C^6H^4.CO \\ | \qquad | \\ C^6H^4.CO \end{matrix}$$

A la manière de beaucoup de diacétones, le phénanthraquinon se combine aux bisulfites alcalins.

En résumé, les atomistes admettent que dans l'anthraquinon, chaque groupe carboxyle (CO) est lié avec un reste benzénique, tandis que dans le phénanthraquinon, chacun de ces groupes n'est lié qu'avec un seul reste benzénique.

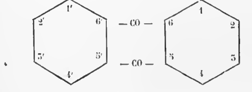
QUINONS $C^{28}H^8O^4$.

On a décrit quatre corps répondant à cette formule : l'anthraquinon et l'isoanthraquinon, le phénanthraquinon et l'isophénanthraquinon. Le plus important est l'anthraquinon.

I

ANTHRAQUINON.

Formules { Équiv. . . . . $C^{28}H^8O^4$
{ Atom. . . . . $C^{14}H^8O^2 = C^6H^4 \langle {CO \atop CO} \rangle C^6H^4$.



Syn. : *Oxanthracène.*

Formation.

Ce corps a été entrevu par Laurent en 1835, puis décrit par ce même chimiste, en 1839, sous le nom d'*anthracénuse.* Il l'a obtenu en soumettant l'anthracène à l'action de l'acide nitrique et en sublimant le produit formé.

La formule de l'anthraquinon a été fixée pour la première fois en 1861 par Anderson, qui a donné à ce corps le nom d'*oxanthracène*, nom auquel Liebermann et Graeber ont substitué celui d'*anthraquinon*. Cette dernière dénomination est peu exacte, car il s'agit d'un quinon acétonique, comme Fittig l'a fait remarquer dès l'année 1873.

L'anthraquinon prend naissance dans plusieurs circonstances :

1° Par l'oxydation de l'anthracène au moyen de l'acide chromique ou d'un mélange de dichromate de potassium et d'acide sulfurique (Graebe et Liebermann); du chlorure de fer ou de cobalt, du nitrate de fer, d'un mélange de peroxyde de manganèse et d'acide sulfurique (Henninger). Suivant Claus, une solution alcoolique bouillante d'anthracène laisse déposer des aiguilles d'anthraquinon sous l'influence oxydante du chlore ou du brome[1].

1. Claus, *Deuts. Chem. Gesellsch.*, t. X, p. 925.

2° Dans la distillation du benzoate de chaux, comme produit secondaire de la préparation du benzophénone. Il se dépose en fines aiguilles jaunes sur les cristaux de benzophénone obtenus par cristallisation dans l'éther; on le rencontre surtout dans les parties les plus élevées du benzophénone brut; on le purifie par cristallisation dans la benzine. Kékulé et Franchimont, qui ont fait ces observations, admettent que l'anthraquinon résulte d'une déshydratation, suivie d'une condensation d'acide benzoïque, c'est-à-dire provient de l'anhydride benzoïque :

$$2C^{14}H^{6}O^{4} - H^{2}O^{2} = C^{14}H^{4}O^{2}(C^{14}H^{6}O^{4})$$
$$C^{14}H^{4}O^{2}(C^{14}H^{6}O^{4}) = H^{2}O^{2} + C^{28}H^{8}O^{4}.$$

3° Par déshydratation de l'acide benzoyle-benzoïque :

$$C^{28}H^{10}O^{6} = H^{2}O^{2} + C^{28}H^{8}O^{4}.$$

On exécute l'opération en mélangeant l'acide avec la moitié de son poids d'anhydride phosphorique; on ajoute du sable et on distille.

Le rendement est plus satisfaisant (26 °/₀) lorsqu'on chauffe pendant quelques heures le mélange à 200°, et qu'on extrait l'anthraquinon au moyen de la benzine.

Il est à noter que l'acide *p*-benzoyle-benzoïque ne fournit pas trace d'anthraquinon dans les mêmes circonstances, ce qui vient à l'appui de l'opinion des chimistes qui envisagent l'anthraquinon comme un diacétone. (Behr et Dorp.)

Distillé avec de l'anhydride phosphorique, l'acide benzoïque fournit de petites quantités d'anthraquinon. Il est probable que, dans ce cas, il se forme un peu d'acide β-benzoyle-benzoïque, par duplication de la formule de l'acide, avec élimination d'une molécule d'eau. (Behr et Dorp.)

4° Lorsqu'on chauffe l'acide *o*-benzoyle-benzoïque avec de l'acide sulfurique fumant, jusqu'à ce que l'addition d'eau ne produise plus de précipité. Il y a formation d'acide anthraquinon-disulfonique (Liebermann) :

$$C^{28}H^{10}O^{6} + 2S^{2}H^{2}O^{8} = C^{28}H^{8}O^{4}.2S^{2}O^{6} + 3H^{2}O^{2}.$$

5° Soumis à l'action de l'oxyde de plomb, à une température inférieure au rouge, le tolylphénylacétone liquide engendre de l'anthraquinon en abondance, alors que la modification solide correspondante n'en fournit aucune trace. On sait, du reste, que l'isomère liquide donne seul de l'anthracène sous l'influence de la poudre et du zinc. (Behr et von Dorp.)

6° Dans la distillation sèche des alizarates de baryum et de calcium. (Reverdin.)

7° Westh et Binschleder ont démontré que l'anthraquinon donne de l'acide phtalique par l'action de l'acide sulfurique fumant à une température de 270° :

$$C^{28}H^{8}O^{4} + 2S^{2}H^{2}O^{8} = C^{16}H^{6}O^{8} + C^{12}H^{6}.S^{4}O^{12}.$$

Picard a réalisé la transformation inverse en chauffant à 220° le chlorure de phtalyle avec du zinc et de la benzine. Le produit de la réaction, épuisé par l'alcool et la soude, fournit par sublimation de l'anthraquinon; mais le rendement est faible. Il est préférable d'attaquer le mélange par le chlorure d'aluminium. (Friedel et Crafts.)

L'anthraquinon se fabrique maintenant en grand pour être ensuite transformé en alizarine.

Pour l'obtenir tout à fait pur, on dissout l'anthracène dans l'acide acétique cristallisable, et on ajoute au soluté une dissolution acétique d'acide chromique, tant qu'il y a réduction : une partie de l'anthraquinon se dépose immédiatement sous forme d'aiguilles, l'autre portion qui reste dissoute pouvant être précipitée par l'eau. On purifie le produit brut, soit par sublimation, soit par distillation. (Graebe et Liebermann.)

On peut aussi faire passer un courant de chlore ou additionner de brome une solution bouillante de 1 p. d'anthracène dans 5 à 6 p. d'alcool. On filtre, et, après refroidissement, on lave le précipité à l'alcool froid, puis avec une lessive de soude faible, avant de procéder à la sublimation. (Claus.)

Industriellement, on oxyde l'anthracène avec un mélange de dichromate de potassium et d'acide sulfurique. L'anthraquinon brut, après dessiccation, est chauffé à 80-100° avec 2 p. 1/2 d'acide sulfurique. Après refroidissement, la solution est versée dans 20 fois son volume d'eau bouillante; le précipité est lavé, séché, puis sublimé. (Kopp.)

Propriétés.

L'anthraquinon est sous forme de cristaux rhombiques, soyeux, d'un jaune rougeâtre, dépourvus de saveur et d'odeur, sublimables en aiguilles jaunes, dont la teinte varie suivant le volume des cristaux. Il fond à 273° (Graebe, Liebermann). Son poids spécifique est égal à 1,419—1,438 (Schröder); sa densité de vapeur, prise dans la vapeur de soufre, a été trouvée égale à 7.33 (Graebe), 7.22 (Meyer), la densité théorique étant de 7.20.

Il est insoluble dans l'eau, peu soluble dans l'alcool, l'éther, la benzine, un peu mieux dans la benzine bouillante et surtout dans l'acide azotique bouillant d'une densité de 1.4, qui l'abandonne inaltéré par le refroidissement.

100 p. d'alcool absolu n'en prennent que 0.05 à la température de 18°, et 2.249 à l'ébullition. 100 p. de toluène en dissolvent 0.19 à 15°, et 2.50 à la température de 100°. (Bechi.)

Il devient fortement électrique par le refroidissement. (Boettger, Petersen.)

D'après Schützenberger, dans l'attaque de l'acide nitrique, puis de l'acide sulfurique sur les produits de l'action du chlore sur l'anthracène, il se produit un isomère de l'anthraquinon, sublimable en belles aiguilles rouges, insoluble dans la potasse et dans l'ammoniaque, se transformant en anthraquinon jaune lorsqu'on chauffe sa vapeur vers 300°.

L'anthraquinon est un corps très stable, difficilement attaquable par les agents oxydants.

Le brome est sans action sur lui à la température ordinaire; vers 100°, il se forme lentement de l'anthraquinon dibromé. (Graebe et Liebermann.)

Même à 200°, une solution alcoolique de potasse est sans action sur lui. Chauffé à 250° avec la potasse caustique, il se transforme en acide benzoïque (Graebe, Liebermann) :

$$C^{28}H^{8}O^{4} + 2KHO^{2} = 2C^{14}H^{5}KO^{4}.$$

Avec une dissolution aqueuse de potasse, additionnée d'éthylate de sodium, on observe la formation d'une certaine quantité d'alizarine. (Wartha, Stædel.)

Distillé sur de la chaux sodée, l'anthraquinon fournit de la benzine, avec des traces seulement de diphényle (Graebe) :

$$C^{28}H^{8}O^{4} + 4NaHO^{2} = 2C^{12}H^{6} + 2C^{2}Na^{2}O^{6}.$$

Chauffé avec 20 fois son poids de chaux vive, il donne comme produit principal du diphénylène-acétone, et, comme produits secondaires, de petites quantités de diphényle, d'anthracène, de fluorène [1].

L'anthraquinon produit une coloration rouge caractéristique, due à la formation d'anthraquinon-sodium, avec l'amalgame de sodium ou un mélange de soude et de poussière de zinc. Avec l'alcool absolu, la coloration est verte, mais la plus petite quantité d'eau la fait virer au rouge (Boettger, Claus). D'après Schützenberger, l'hydrosulfite de sodium produit également une coloration rouge caractéristique.

Avec la limaille de zinc et l'ammoniaque, l'anthraquinon se transforme en anthranol et en dihydroanthranol, $C^{28}H^{12}O^{2}$.

20 p. d'anthraquinon, traités par 80 p. d'acide iodhydrique d'une densité de 1.7 et par 6 p. de phosphore, se transforment à l'ébullition en dihydrure d'anthracène, corps qui cristallise en lamelles tabulaires, fusibles à 108°. En diminuant d'un tiers la proportion de phosphore, et en arrêtant l'ébullition après 1/4 d'heure, on obtient un produit de réduction qui cristallise dans l'alcool bouillant en aiguilles jaunâtres, qu'on purifie par dissolution dans la potasse faible et précipitation par l'alcool. Ce corps, qui fond à 163-170°, est isomérique avec l'anthrol de Zincke, $C^{28}H^{10}O^{2}$. Il fournit un dérivé monoacétylé, qui cristallise en aiguilles jaune clair, fusibles à 126-130° ; la poudre de zinc. au rouge, le convertit en anthracène, tandis que les oxydants le ramènent à l'état d'anthraquinon. (Liebermann et Topf.)

Le zinc-méthyle réagit vivement sur l'anthraquinon ; il y a formation d'un composé soluble, cristallisable. (Claus.)

Le perchlorure de phosphore réagit à 200° en produisant du trichloranthracène :

$$C^{28}H^{8}O^{4} + 2PhCl^{5} = 2PhCl^{3}O^{2} + HCl + C^{28}H^{5}Cl^{3}.$$

Il se forme, en même temps, des produits de substitution plus avancés. (Graebe, Liebermann.)

A 200°, l'anthraquinon est attaqué par l'acide sulfurique et transformé en acides sulfoconjugués. (Graebe, Liebermann.)

Chauffé sous pression, à 260-270°, avec un mélange de bisulfate de soude anhydre et d'acide sulfurique à 56°, il donne un acide disulfoconjugué (Girard). Avec 3 à 4 p. d'acide fumant, à 270°, on observe la formation d'une notable quantité d'acide phtalique. (Weith et Benschleder.)

Enfin, un mélange à volumes égaux d'acide sulfurique concentré et d'acide nitrique, d'une densité de 1.5, dissout l'anthraquinon vers 40°, avec production de dinitroanthraquinon. (Boetger.)

Pour caractériser l'anthraquinon, on le transforme au moyen de l'acide sulfurique

1. Anchütz. *Deutsch. Chem. Gesellsch.*, t. XI, p. 1223.

en acide anthraquinon sulfurique, acide qui engendre de l'alizarine lorsqu'on l'attaque par la potasse caustique.

On peut aussi en mélanger une parcelle, 1 milligramme, par exemple, avec un peu d'amalgame de sodium et ajouter au mélange de l'éther absolu : en agitant et en laissant tomber quelques gouttes d'eau, il se produit aussitôt une coloration rouge, notamment autour des fragments d'amalgame, coloration qui disparaît par l'agitation avec l'air. Si l'on remplace l'éther par l'alcool absolu, on obtient une coloration d'un vert foncé, qui disparaît au contact de l'air ; mais si l'alcool renferme des traces d'eau, la coloration est rouge. C'est même là, d'après Claus, une réaction très sensible pour reconnaître l'eau dans l'alcool.

DÉRIVÉS DE L'ANTHRAQUINON.

Produit d'hydrogénation.

Anthrahydroquinon.

L'anthraquinon ne fournit pas d'hydroquinon correspondant sous l'influence de l'acide sulfureux. A froid, il n'y a pas d'action, et à chaud, il y a formation d'anthracène.

On arrive au résultat cherché, c'est-à-dire à la fixation d'hydrogène, lorsqu'on ajoute de la potasse aqueuse à un mélange de poussière de zinc et d'anthraquinon : la transformation est complète à 100°. Il se forme un soluté rouge qui donne par un acide un précipité jaune d'anthrahydroquinon. Desséché dans une atmosphère d'acide carbonique, ce corps se dissout dans l'alcool et dans l'éther avec une belle fluorescence verte, mais pendant la dissolution, la majeure partie du produit repasse à l'état d'anthraquinon. Même résultat avec l'acide sulfurique, qui donne d'abord une coloration violette.

Cet hydroquinon étant très instable, il faut prendre quelques précautions pour l'obtenir pur. A cet effet, on verse la solution alcaline dans un excès d'acide chlorhydrique, placé dans un flacon et traversé par un courant d'acide carbonique. A l'état sec, il est moins altérable qu'à l'état humide. (Graebe, Liebermann.)

Dérivés chlorés.

Dichlorure d'anthraquinon.

Formules { Équiv. . . . . $C^{28}H^8Cl^2O^2$
Atom. . . . . $C^{14}H^8Cl^2O = C^6H^4 \langle {CCl^2 \atop CO} \rangle C^6H^4$.

Ce dérivé a été obtenu par Zincke et Thörner, en faisant passer un courant de chlore dans le totylphénylacétone liquide :

$$C^{28}H^{12}O^2 + 6Cl = 4\,HCl + C^{28}H^8Cl^2O^2.$$

C'est de l'anthraquinon dans lequel deux équivalents d'oxygène ont ete remplacés par deux équivalents de chlore.

Pour le préparer, on traite par un courant de chlore, pendant 8 à 10 h. 40 à 50 gr. d'ortho-tolylphénylacétone, en ayant soin de maintenir la température du bain d'huile à 110-120°. Par le refroidissement, le liquide jaunâtre se prend en une masse cristalline, imprégnée d'un composé huileux. On lave le tout à l'éther et on fait cristalliser à chaud le résidu dans la ligroïne.

Ce dichlorure cristallise dans la ligroïne, la benzine, le toluène et l'éther, en beaux prismes brillants, limpides, fusibles à 132-133°. A l'air humide, il se décompose avec dégagement d'acide chlorhydrique et formation d'anthraquinon. L'alcool absolu, l'acide acétique, l'acide nitrique, le transforment à chaud en anthraquinon. Chauffé à 150-160° avec du perchlorure de phosphore, il engendre un dérivé très stable, ayant sans doute pour formule $C^{28}H^{8}Cl^{4}$, dont les solutés sont doués d'une belle fluorescence [1].

Dichloranthraquinon.

Formules { Équiv. . . . . . $C^{28}H^{6}Cl^{2}O^{4}$
Atom. . . . . . $C^{14}H^{6}Cl^{2}O^{2}$.

Obtenu par Graebe et Liebermann en oxydant l'anthracène tétrachloré au moyen de l'acide chromique et de l'acide acétique.

Diehl l'a préparé en chauffant à 100° l'anthraquinon avec le perchlorure d'antimoine.

Aiguilles jaunes, peu solubles dans la benzine, l'alcool et l'éther, donnant à l'alizarine, par fusion avec la potasse caustique :

$$C^{28}H^{6}Cl^{2}O^{4} + 2KHO^{2} = 2KCl + C^{28}H^{8}O^{8}.$$

Trichloranthraquinon.

Formules { Équiv. . . . . . $C^{28}H^{5}Cl^{3}O^{4}$
Atom. . . . . . $C^{14}H^{5}Cl^{3}O^{2}$.

Diehl l'a préparé en chauffant à 180°, en tubes scellés, l'anthraquinon avec le perchlorure de phosphore. On traite la masse par l'acide chlorhydrique bouillant et on purifie le résidu jaune par plusieurs cristallisations dans le toluène.

Aiguilles jaunes, fusibles à 284-290°, sublimables, mais en se décomposant partiellement.

1. Zincke et Thörner, *Deutsch. Chem. Gesellsch.*, t. X, p. 1479.

Il est soluble dans l'acide acétique, le chloroforme, le toluène, peu soluble dans la benzine. A 200°, la soude caustique le transforme en purpurine :

$$C^{28}H^{5}Cl^{3}O^{4} + 3H^{2}O^{2} = 3HCl + C^{28}H^{8}O^{10}.$$

Tétrachloranthraquinon.

Formules { Équiv. . . . . . $C^{28}H^{4}Cl^{4}O^{4}$
{ Atom. . . . . . $C^{14}H^{4}Cl^{4}O^{2}$.

Il prend naissance lorsqu'on chauffe pendant longtemps, vers 200-220°, le dichloranthraquinon avec 5 à 6 fois son poids de perchlorure de phosphore. Le produit, en partie charbonné, est épuisé par l'acide acétique bouillant et soumis à des cristallisations fractionnées, pour séparer le dérivé trichloré, qui est plus soluble. On achève la purification en sublimant les premiers cristaux. (Diehl.)

Il se sublime en aiguilles jaunes, groupées en barbes de plume, fusibles à 320-330°. Il est soluble dans le chloroforme, le toluène, le sulfure de carbone, l'acide acétique bouillant.

La potasse alcoolique ne l'attaque pas à chaud.

Suivant Diehl, on obtient le même corps dans l'oxydation de l'hexachloranthracène par l'acide chromique.

Pentachloranthraquinon.

Formules { Équiv. . . . . . $C^{28}H^{3}Cl^{5}O^{4}$
{ Atom. . . . . . $C^{14}H^{3}Cl^{5}O^{2}$.

Il se produit comme le précédent, mais en augmentant la proportion de chlorure d'antimoine et en portant la température à 250°. On le purifie de la même manière, puis on le sublime.

On l'obtient plus facilement en oxydant l'heptachloranthracène.

C'est un corps très stable, qui se sublime sans entrer en fusion. Il est peu soluble dans la nitrobenzine, la ligroïne, le chloroforme, le sulfure de carbone.

Chauffé à 270° avec du chlorure d'antimoine, il se dédouble en acide carbonique, perchlorure de carbone et benzine perchlorée.

Dérivés bromés.

Monobromanthraquinon.

Formules { Equiv. . . . . . $C^{28}H^7BrO^4$
Atom. . . . . . $C^{14}H^7BrO^2$.

Deux isomères répondent à cette formule :

1° *Orthobromanthraquinon.*

Préparé par Pechmann en chauffant à 180° l'acide o-bromo-o-benzoylbenzoïque avec 30 p. d'acide sulfurique :

$$C^{28}H^9BrO^6 = H^2O^2 + C^{28}H^7BrO^4.$$

Aiguilles jaunes, sublimables, fusibles à 188°, donnant par la potasse en fusion de l'o-oxyanthraquinon.

2° *Métabromanthraquinon.*

On l'obtient en oxydant par l'acide nitrique et le dichromate de potassium l'anthracène tribromé. (Graebe, Liebermann.)

Il cristallise en aiguilles d'un jaune clair, fusibles à 187°, sublimables, peu solubles à froid dans l'alcool et dans la benzine, assez solubles à chaud dans cette dernière.

Il ne fournit pas par la potasse en fusion le composé hydroxylé correspondant, mais bien de l'alizarine :

$$C^{28}H^7BrO^4 + KHO^2 + H^2O^2 = C^{28}H^8O^8 + KBr + H^2.$$

Dibromanthraquinon.

Formules { Equiv. . . . . . $C^{28}H^6Br^2O^4$
Atom. . . . . . $C^{14}H^6Br^2O^2$.

1° *Orthodibromanthraquinon.*

Préparé par Graebe et Liebermann en attaquant directement l'anthraquinon par le brome. A cet effet, on chauffe, à 160°, 1 p. d'anthraquinon avec 1 p. 1/2 de brome et un peu d'iode. On lave à la souche le produit de la réaction, puis on le fait cristalliser dans l'acide acétique glacial.

Aiguilles jaunes, fusibles à 236°,5 (Diehl), très peu solubles dans l'alcool, solubles dans la benzine et le chloroforme.

La potasse fondante, vers 200°, le convertit en alizarine, accompagnée d'un peu d'anthrapurpurine et de flavopurpurine.

2° *M-Dibromanthraquinon.*

Il a été obtenu par Graebe et Liebermann en chauffant 1 p. d'anthracène tétrabromé avec 2 p. de dichromate de potassium et 5 à 6 p. d'acide nitrique incolore. Perkin conseille l'emploi de l'acide chromique, en présence d'une grande quantité d'acide acétique. Lorsque le dégagement de brome a cessé, on étend d'eau, on filtre et on purifie, par cristallisation dans la benzine, la masse jaune qui reste sur le filtre.

Aiguilles jaunes, fusibles à 174-175°, moins solubles dans les dissolvants que l'isomère précédent, donnant seulement de l'alizarine lorsqu'on les chauffe à 250° avec de la potasse caustique :

$$C^{28}H^6Br^2O^4 + 2KHO^2 = 2KBr + C^{28}H^8O^8.$$

Tribromanthraquinon.

Formules { Équiv. . . . . $C^{28}H^5Br^3O^4$
{ Atom. . . . . . $C^{14}H^5Br^3O^2$.

On obtient deux dérivés différents suivant que l'on prend pour point de départ le dibromanthraquinon préparé suivant la méthode de Liebermann et Graebe ou le pentabromanthracène.

1° On chauffe à 250° le dibromanthraquinon avec la quantité théorique de brome et un peu d'iode. On reprend le produit de la réaction par la soude et on le dissout dans l'acide acétique. On peut aussi chauffer l'anthraquinon avec le bromure d'iode, à la température de 275°.

Dans les deux cas, on obtient de petits cristaux sublimables, fusibles à 186°, très solubles dans l'éther, le chloroforme, le sulfure de carbone, la ligroïne et la benzine bouillantes ; l'alcool précipite ces dissolutions. Ils se dissolvent dans l'acide sulfurique concentré et l'eau les précipite de nouveau sans altération. L'acide nitrique les transforme en un dérivé nitré, rouge, soluble dans la benzine.

Avec la potasse, à 140°, on obtient du dibromoxyanthraquinon ; à 180°, de l'alizarine bromée ; à 200°, de la purpurine. A une température plus élevée, il y a formation d'oxypurpurine. (Diehl.)

2° Par l'oxydation de l'anthracène pentabromé, au moyen d'une solution acétique d'acide chromique, Hammerschlag a obtenu un anthraquinon tribromé, fusible à 305°, assez soluble dans les homologues supérieurs de la benzine, dans le chloroforme et le sulfure de carbone, sublimable en longues aiguilles aplaties.

Tétrabromanthraquinon.

Formules { Équiv. . . . . $C^{28}H^4Br^4O^4$
{ Atom. . . . . $C^{14}H^4Br^4O^2$.

Il a été préparé par Diehl en faisant agir le brome à la température de 320°,

sur le tribromanthraquinon, fusible à 186°; ou encore, en oxydant l'hexabromanthracène par l'acide chromique. On le purifie par cristallisation, à la manière du dérivé tribromé.

Il cristallise en aiguilles jaunes, fusibles à 295-300°. Il est très soluble dans le toluène, le chloroforme, le sulfure de carbone, la nitrobenzine. La soude en fusion le transforme en trioxyanthraquinon, que l'acide chlorhydrique sépare de la solution aqueuse.

Suivant Hammerschlag, on obtient un corps isomérique avec le précédent lorsqu'on oxyde l'anthracène hexabromé avec de l'acide chromique, en solution acétique. Ce dérivé, très peu soluble dans les dissolvants, se dépose dans le sulfure de carbone en petites aiguilles jaunes, sublimables en aiguilles aplaties, qui ne fondent pas encore à 370°, donnant de l'alizarine avec la soude caustique, alors que la théorie indique la formation d'un tétraoxyanthraquinon.

Pentabromanthraquinon.

Formules { Équiv. . . . . . $C^{28}H^{3}Br^{5}O^{4}$
{ Atom. . . . . . $C^{14}H^{3}Br^{5}O^{2}$.

Il ne se forme que difficilement par la bromuration au moyen du bromure d'iode, à la température de 350°. Il est préférable d'oxyder, par une ébullition prolongée, l'heptabromanthracène avec un mélange de bichromate de potassium et d'acide sulfurique.

Il se sublime difficilement, sans fondre, en aiguilles jaunes très légères, solubles dans le sulfure de carbone, le chloroforme, la ligroïne, très peu par contre dans le toluène, même bouillant.

A 200°, la potasse caustique le change en tétrabromoxy et tribromoxydioxyanthraquinon; vers 240-250°, en tribromodioxy et dibromotrioxyanthraquinon. (Diehl.)

Dérivés nitrés.

α—Mononitranthraquinon.

Formules { Équiv. . . . . . $C^{28}H^{7}(AzO^{4})O^{4}$
{ Atom. . . . . . $C^{14}H^{7}(AzO^{2})O^{2}$.

On dissout l'anthraquinon dans 10 à 12 fois son poids d'acide azotique d'une densité de 1,5. Après une ébullition de 35 à 40 minutes, on verse le tout dans l'eau froide et on lave le précipité floconneux qui se dépose. (Boettger et Petersen.)

Suivant Claus et Hetzel, le dibromanthracène est vivement attaqué par l'acide nitrique fumant, d'une densité de 1,49. La réaction étant terminée, si on verse le

produit dans l'eau, il se sépare de l'anthraquinon mononitré sous forme de flocons jaunes. Mais, pour obtenir ce résultat, il faut opérer à basse température et verser le liquide dans l'eau froide, dès que le dibromanthracène est dissous. Lorsque ces conditions ne sont pas remplies, on obtient un dérivé dinitré.

L'anthraquinon mononitré est une poudre jaune clair, électrique, sublimable en aiguilles d'un jaune pâle, fusibles à 230°. Il est insoluble dans l'eau, peu soluble dans l'alcool et dans l'éther, assez facilement dans l'acide acétique, le chloroforme et la benzine, dernier véhicule qui l'abandonne à l'évaporation en aiguilles prismatiques, clinorhombiques. Son meilleur dissolvant est le chloroforme, qui le laisse déposer en fines aiguilles.

L'acide nitrosulfurique le transforme en α-dinitroanthraquinon; la potasse fondue, en alizarine.

L'acide sulfurique concentré le dissout et fournit vers 200° un corps qui renferme $C^{56}H^{16}Az^2O^{12}$, après avoir été précipité par l'eau et purifié. C'est une poudre couleur de fleur de pêcher, fusible en un liquide rouge, sublimable vers 240° en aiguilles roses, à peine soluble dans l'eau, facilement dans les autres dissolvants et surtout dans les alcalis. Chauffé avec de la potasse, il dégage de l'ammoniaque. L'acide nitrique le brunit, puis le dissout à l'ébullition avec une coloration jaune; l'eau en précipite un corps nitré, soluble dans les alcalis et donnant de l'alizarine par la fusion avec de la potasse caustique. Boettger et Petersen considèrent ce dérivé comme un *imidhydroxylanthraquinon*, ayant pour formule atomique :

$$C^{28}H^{16}Az^2O^{12} = C^{14}H^6O^2 < \begin{matrix} AzH.HAz \\ OH.OH \end{matrix} > C^{14}H^6O^2.$$

Ortho-nitranthraquinon.

Lorsqu'on ajoute à une solution d'anthraquinon (10 grammes) dans l'acide sulfurique concentré une quantité calculée d'acide azotique (4gr,5), on obtient un nitranthraquinon différent de celui de Boettger et Petersen. Dans cette opération, le mélange s'échauffe un peu et abandonne bientôt de petits cristaux durs et brillants, dont le dépôt est achevé au bout de 2 ou 3 jours. En versant le mélange dans l'eau, on obtient un précipité blanc, formé de trois produits inégalement solubles dans l'alcool. Le produit intermédiaire, comme solubilité, est remarquable par la beauté de ses cristaux. Le produit brut, lavé à l'eau, est traité par l'éther, qui ne laisse que les cristaux déposés de la solution sulfurique; ils sont presque insolubles dans l'alcool. La solution éthérée est distillée, jusqu'à ce qu'il se sépare des cristaux; les eaux mères, filtrées après refroidissement, renferment le produit le plus soluble dans l'alcool, généralement le plus abondant. Les cristaux déposés dans l'éther, fusibles à 220°, constituent le corps dont la solubilité est intermédiaire.

Ces cristaux, fusibles à 220°, constituent un nitranthraquinon sublimable en aiguilles prismatiques très brillantes. L'eau donne dans la solution un précipité violet, soluble dans l'alcool. (Roemer.)

Dinitroanthraquinon.

Formules { Équiv. . . . . . $C^{28}H^{6}(AzO^{4})^{2}O^{4}$
Atom. . . . . . $C^{14}H^{6}(AzO^{2})^{2}O^{2}$.

On en connaît deux modifications, α et β, ainsi qu'un troisième isomère qui a été décrit par Roemer, sous le nom de *diortho-nitranthraquinon*.

1° α-*Dinitranthraquinon.*

On l'obtient directement par la nitration de l'anthraquinon, au moyen d'un mélange d'acide azotique et d'acide sulfurique. Il se forme d'abord de l'acide anthraquinon-disulfonique, que l'acide nitrique convertit en dérivé dinitré.

Pour le préparer, on dissout à chaud 1 p. d'anthraquinon dans 16 p. d'un mélange à volumes égaux d'acide sulfurique concentré et d'acide nitrique d'une densité de 1,5. On verse le tout dans une grande quantité d'eau, laquelle précipite d'abondants flocons jaunes.

On peut aussi faire réagir directement l'acide azotique concentré sur l'anthraquinon ou sur son dérivé mononitré; mais l'opération est difficile, car il faut employer de l'acide nitrique d'une densité de 1,52 et prolonger l'ébullition pendant plusieurs heures.

L'α–dinitroanthraquinon est à peine soluble dans l'eau et dans l'éther, un peu plus facilement dans l'alcool et dans la benzine, davantage dans le chloroforme. Il se sépare de ces solutions en petits cristaux grenus, jaunâtres, brunissant par la chaleur en s'agglomérant vers 250°. A une température plus élevée, il se sublime, en se charbonnant partiellement.

Le sulfhydrate de sodium, en solution aqueuse, le transforme en α–diamidoanthraquinon. Avec l'acide sulfurique concentré, il y a formation d'une matière colorante violette, $C^{28}H^{8}Az^{2}O^{8}$, le *diimidodioxyanthraquinon*, corps que l'acide azoteux, en solution éthéro-alcoolique, convertit en un composé renfermant $C^{28}H^{7}AzO^{10}$, probablement un *oxyimidodihydroxylanthraquinon*. (Boettger et Petersen.)

β–*Dinitroanthraquinon* (Réactif de Fritzsche).

Il se forme lorsqu'on oxyde l'anthracène au moyen de l'acide nitrique étendu. (Fritzsche, Anderson.)

Pour le préparer, on chauffe à 90° 500 grammes d'acide nitrique d'une densité de 1,38, additionnés de 250 grammes d'eau, on y ajoute 15 grammes d'anthracène, on agite pendant quelque temps et on fait bouillir, tant qu'il se dégage des vapeurs nitreuses. On filtre bouillant, puis on dissout, à l'ébullition, 1 p. du précipité dans 11 p. d'alcool à 95°. Il se dépose bientôt du dinitroanthraquinon, que l'on purifie en passant par sa combinaison avec le chrysène. (Schmidt.)

Il cristallise en aiguilles jaunes, fusibles à 280°, sublimables en lamelles presque incolores, très peu solubles dans l'alcool, l'éther, le sulfure de carbone, le chloroforme, un peu mieux dans l'acide acétique. Chauffé avec l'acide sulfurique, il fournit le dérivé $C^{28}H^{8}Az^{2}O^{8}$.

Il se distingue de son isomère par la facilité avec laquelle il se combine à la plu-

part des carbures aromatiques, combinaisons qui permettent de caractériser et de purifier un grand nombre de ces carbures, comme le stilbène, l'anthracène, le chrysène, etc.

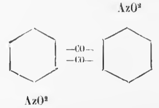
Le *diortho-nitranthraquinon* prend naissance dans la préparation de l'o–nitranthraquinon par l'action de l'acide azotique sur la solution sulfurique d'anthraquinon. En doublant la proportion d'acide azotique, il se forme en plus grande abondance.

Très peu soluble dans l'alcool et dans l'acide acétique, il se dissout facilement dans la nitrobenzine bouillante, alors que l'o–nitranthraquinon est déjà très soluble à froid dans ce véhicule, ce qui rend la séparation facile.

Il cristallise dans la nitrobenzine et dans le xylène en aiguilles jaunes, fond sans altération au delà de 300° et se sublime en cristaux plumeux. Il est insoluble dans l'eau, peu soluble dans l'alcool bouillant, l'éther, la benzine, le chloroforme, l'acide sulfurique concentré et froid. La solution sulfurique est jaune et si on la prépare à 100°, il se dépose par le refroidissement de longues aiguilles inaltérées; mais si on chauffe plus fortement, le soluté produit par l'addition de l'eau un précipité pourpre qui constitue une belle matière colorante, soluble en violet dans les alcalis.

Tandis que la potasse bouillante est sans action, l'aniline bouillant engendre un composé qui cristallise dans l'alcool en aiguilles d'un rouge très foncé.

Rœmer admet que son isomère est représenté par le schéma suivant :



Par réduction, ce corps fournit un dérivé amidé que l'acide nitreux transforme en dioxyanthraquinon, identique avec l'anthrarufine.

Bromonitroanthraquinon.

Formules { Équiv. . . . . . $C^{28}H^{6}Br(AzO^{4})O^{4}$
{ Atom. . . . . . $C^{14}H^{6}Br(AzO^{2})O^{2}$.

On l'obtient en faisant bouillir pendant longtemps 1 p. de tétrabromanthracène avec 10 à 12 p. d'acide nitrique fumant. On ajoute de l'eau et on fait cristalliser le précipité dans l'acide nitrique bouillant.

Il cristallise en petites aiguilles blanches, fusibles à 261°, sublimables. Il est peu soluble dans l'alcool, l'éther et le chloroforme.

L'amalgame de sodium, en solution alcoolique, le convertit en α–amidoanthraquinon, le brome étant remplacé par de l'hydrogène, comme cela se présente pour tous les dérivés bromonitrés de l'anthraquinon.

Le tétrabromanthracène paraît fournir d'abord, comme produit de nitration, du

nitrodibromanthraquinon, et ce n'est qu'après une ébullition prolongée que la moitié du brome de ce dernier dérivé est éliminée par l'acide nitrique. (Claus, Hertel.)

Bromodinitroanthraquinon.

Formules { Équiv. . . . . . $C^{28}H^5Br(AzO^4)^2O^4$
Atom. . . . . . $C^{14}H^5Br(AzO^2)^2O^2$.

Il se forme lorsqu'on attaque le tribromanthracène avec un mélange formé de 2 p. d'acide sulfurique fumant et de 3 p. d'acide nitrique. On le purifie par cristallisation dans l'acide acétique cristallisable.

Il est en aiguilles jaunes, fusibles à 213°, peu solubles dans l'alcool et dans l'éther, très facilement dans la benzine et le chloroforme.

Chauffé au-dessus de son point de fusion, il se décompose sans se sublimer. Traité par l'amalgame de sodium, en solution alcoolique, il donne la réaction des quinons. (Claus, Diernfellner.)

Nitrodibromanthraquinon.

Formules { Équiv. . . . . . $C^{28}H^5Br^2(AzO^4)O^4$
Atom. . . . . . $C^{14}H^5Br^2(AzO^2)O^2$.

Il s'obtient en faisant bouillir pendant quelques instants de l'anthracène tétrabromé avec de l'acide nitrique concentré et en arrêtant l'ébullition avant que tout le carbure bromé soit dissous.

Il est en aiguilles jaunes, sublimables, fusibles à 250°, très solubles à chaud dans l'acide acétique cristallisable, fort peu dans l'alcool, l'éther, le chloroforme.

Traité par l'amalgame de sodium, il se transforme, même à froid, en amidoanthraquinon, fusible à 254°. Le zinc et l'acide acétique, l'étain et l'acide chlorhydrique, en réagissant sur une solution acide, réduisent seulement le groupement (AzO^4). Avec une solution concentrée de chlorure de zinc, on obtient une masse d'un rouge foncé, qui fournit par sublimation de belles aiguilles, fusibles à 169-170. Ce corps, peu soluble dans la plupart des dissolvants, ne possède pas de propriétés basiques; l'amalgame de sodium lui enlève facilement son brome pour le changer en amidoanthraquinon.

Chauffé en vase clos à 100° avec de l'ammoniaque alcoolique, le nitrodibromanthraquinon engendre un dérivé azoïque, $C^{56}H^{14}Br^4ArO^6$, le *tétrabromotétraimidoazoanthracène.*

Ce nouveau dérivé est peu soluble dans l'alcool et dans l'éther, davantage dans l'acide acétique et dans la benzine. Il se sublime en belles aiguilles d'un rouge clair, fusibles à 233°; il est insoluble dans l'eau, dans l'alcool et dans les acides étendus. (Claus et Diernfellner.)

Dinitrodibromoanthraquinon.

Formules { Équiv. . . . . . $C^{28}H^4Br^2(AzO^4)^2O^4$
Atom. . . . . . $C^{14}H^4Br^2(AzO^2)^2O^2$.

Il s'obtient par l'action d'un mélange de 2 p. d'acide sulfurique et de 3 p. d'acide nitrique sur le tétrabromanthracène. On le purifie par cristallisation dans l'acide acétique glacial.

Il est en petites aiguilles jaunes, fusibles à 239°, très peu solubles dans l'alcool et l'éther, facilement dans la benzine, le chloroforme, surtout à chaud dans l'acide acétique. A 250°, il se décompose sans se sublimer.

En présence de l'alcool, l'amalgame de sodium donne la réaction de l'anthraquinon, puis on obtient facilement du diamidoanthraquinon, fusible à 236°.

L'étain et l'acide chlorhydrique fournissent un corps fusible à 180-183°, cristallisant en aiguilles rouges, non sublimables. (Claus, Diernfellner.)

Dinitrotétrabromanthraquinon.

Formules { Équiv. . . . . . $C^{28}H^2Br^4(AzO^4)^2O^4$
Atom. . . . . . $C^{14}H^2Br^4(AzO^2)^2O^2$.

Le tétrabromure de dibromanthracène se dissout à la longue dans 15 à 20 fois son poids d'acide bouillant, d'une densité de 1,49. Il y a formation de deux produits : l'un peu abondant, à peine soluble dans l'alcool, se présentant sous forme d'une poudre jaunâtre; l'autre plus important, soluble dans l'alcool bouillant, qui l'abandonne par le refroidissement à l'état cristallisé; ce dernier constitue l'anthraquinon tétrabromodinitré.

C'est un corps rouge brun, soluble dans la benzine, l'éther, l'acide acétique. Il fond à 105° et ne peut être sublimé.

Réduit par l'amalgame de sodium, il fournit l'α-diamidoanthraquinon de Boettger et Petersen.

Dérivés azotés.

Amidoanthraquinon.

Formules { Équiv. . . . . . $C^{28}H^9AzO^4 = C^{28}H^7(AzH^2)O^4$
Atom. . . . . . $C^{14}H^9AzO^2 = C^6H^4(CO)^2C^6H^3(AzH^2)$.

On a décrit trois isomères répondant à cette formule.

1° *α-Monamidoanthraquinon.*

Il a été obtenu par Boettger et Petersen en chauffant l'α-nitranthraquinon avec une solution concentrée de sulfhydrate de sodium. La liqueur, d'abord verte, devient violette, puis laisse finalement déposer des flocons rouges. Après une ébullition prolongée, on étend d'eau, on laisse refroidir et on lave le dépôt, qui se sépare.

Suivant Claus et Hertel, il est préférable d'opérer la réduction au moyen de l'amalgame de sodium, en présence de l'alcool. Le soluté alcoolique, aussitôt après l'addition de l'amalgame, prend une couleur rouge intense, qui disparaît par l'agitation au contact de l'air, mais qui devient persistante après l'emploi d'un excès de réactif.

L'α-amidoanthraquinon est une poudre rouge brique, sublimable en aiguilles rhombiques de même couleur, fusibles à 254° (Cl et H), à 256° (B et P). Il est insoluble dans l'eau, peu soluble dans l'alcool et dans l'éther, facilement dans l'éther acétique, le chloroforme, la benzine, l'acide acétique, dernier dissolvant qui l'abandonne à l'état cristallisé.

Il ne paraît pas susceptible de s'unir aux acides. Avec la potasse fondante, il ne donne que très peu d'alizarine.

2° *Ortho-amidoanthraquinon.*

Il se prépare aisément en faisant réagir sur l'o-nitranthraquinon le sulfure ammonique ou le stannite de potassium (Roemer).

Il est en aiguilles rouges, fusibles à 241°, sublimables en aiguilles d'un rouge foncé. Il est à peu près insoluble dans l'eau, soluble avec une couleur orangée dans l'alcool, l'éther, la benzine, le chloroforme, l'acide acétique.

Le *chlorhydrate* cristallise de sa solution saturée en aiguilles presque incolores, décomposables par l'eau, qui remet la base rouge en liberté.

3° *Méta-amidoanthraquinon.*

Ce composé, qui a été décrit par Boucard et par Perger, se prépare en chauffant à 180°, pendant 8 heures, l'anthraquinon sulfite de sodium avec de l'ammoniaque à 25 pour 100. Perger conseille de chauffer 2 grammes du sel ammoniacal de l'acide sulfoné avec 25^{cc} d'ammoniaque concentrée.

Il est peu soluble dans l'alcool, au sein duquel il cristallise en belles aiguilles rouges; la benzine le dissout et l'abandonne en petites aiguilles d'un rouge orangé. Il est insoluble dans l'eau, l'éther, l'ammoniaque et les alcalis.

Il fond à 301-302° et se sublime en belles aiguilles rouges, qui rappellent l'alizarine.

Il forme avec les acides des sels qui sont décomposables par l'eau en amide, qui se précipite en flocons rouges et en acide libre.

Le *chlorhydrate* est un sel vert clair, soluble dans un excès d'acide.

Le *sel double de platine,* qui est blanc, est rapidement décomposé par l'eau.

En résumé, la base de Perger ne fond qu'à 302° et donne un dérivé acétylé qui ne fond qu'à 263°; la base de Boettger et Petersen fond à 256°, tandis que celle de Roemer fond à 241°.

En faisant passer de l'acide azoteux dans une solution alcoolique de μ-amidoanthraquinon, la réaction s'opère peu à peu et on observe la formation d'un précipité brun jaunâtre, fusible à 240°. Ce corps semble être un composé azoïque; traité par l'eau bouillante, il donne du m-oxyanthraquinon.

Lorsqu'on chauffe la base de Perger avec du phosphore rouge et de l'acide iodhydrique d'une densité de 1,7, on perçoit bientôt l'odeur du dihydrure d'anthracène et il se dépose une masse cristalline d'un rouge foncé; en faisant bouillir cette dernière avec de l'acide chlorhydrique, il se forme par le refroidissement de brillantes lamelles blanches. L'eau décompose ce chlorhydrate, tandis que l'ammoniaque précipite immédiatement la base libre sous forme de beaux cristaux, légèrement solubles dans l'alcool avec une fluorescence verte. Par cristallisation dans l'alcool, on obtient des lamelles jaunâtres, très brillantes, fusibles à 238°, ayant pour formule $C^{28}H^{11}Az$. C'est de l'*anthracylamine*, qui prend naissance aux dépens de l'amidoanthraquinon, d'après l'équation suivante :

$$C^{28}H^7(AzH^2)O^4 + 3H^2 = 2H^2O^2 + C^{28}H^9(AzH^2).$$

Diamidoanthraquinon.

Formules { Équiv. . . . . $C^{28}H^{10}Az^2O^4 = C^{28}H^6(AzH^2)^2O^4$
Atom. . . . . $C^{14}H^{10}Az^2O^2 = C^{14}H^6(AzH^2)^2O^2$.

1° *α-Diamidoanthraquinon* (orange d'anthracène).

Il se forme lorsqu'on traite l'α-dinitroanthraquinon par l'ammoniaque (J. Fischer). On l'obtient encore en attaquant à chaud le même composé par le sulfhydrate de sulfure de sodium, l'étain et l'acide chlorhydrique ou une solution alcaline d'oxyde stanneux (Bœttger et Petersen).

La préparation de cet amide a lieu le plus facilement avec le sulfhydrate de sodium, qui produit à chaud une solution vert-émeraude, au sein de laquelle se dépose bientôt une poudre rouge cinabre, se dissolvant dans l'alcool et dans l'éther avec une couleur hyacinthe.

Il est insoluble dans l'essence de pétrole, assez soluble dans le chloroforme, la benzine, le sulfure de carbone; ses meilleurs dissolvants sont l'éther acétique, l'acétone, l'aldéhyde, l'esprit de bois. Il se dissout également dans l'acide sulfurique concentré, mais l'eau le précipite lentement de ces dissolutions.

Il fond à 236° et se sublime déjà à une température inférieure en aiguilles aplaties d'un rouge grenat qui apparaissent sous le microscope, ainsi que celles qui se déposent des solutés, comme de longs prismes droits, probablement rhomboïdaux.

La potasse fondante le transforme en alizarine (B et P), réaction qui a été contestée par Liebermann[1].

Chauffé avec du nitrate mercurique, il se transforme en une poudre violette, soluble dans l'alcool et dans l'éther.

Si au lieu de chauffer la solution verte obtenue par l'action du stannite de potassium, on la traite par l'acide sulfurique étendu, on obtient une matière colorante, sous forme d'un précipité rouge brun, floconneux, se dissolvant dans l'alcool avec une coloration pourpre foncé.

1. *Berichte der deutsch Chem. Gesellsch.*, t. IV, p. 236 et 779.

Lorsqu'on fait passer un courant d'acide azoteux dans l'orange d'anthracène, dissous dans l'éther ou l'acétate d'éthyle, il se sépare une poudre violette, assez altérable, se décomposant avec explosion vers 68°, en laissant un résidu charbonneux. L'analyse de ce corps, qui est insoluble dans l'éther, soluble dans l'eau et dans l'alcool, conduit à la formule $C^{28}H^{8}Az^{4}O^{8}$, sans doute un dioxymidoanthraquinon, formé d'après l'équation suivante :

$$C^{28}H^{6}(AzH^{2})^{2}O^{4} + 2AzO^{4}H = 2H^{2}O^{2} + C^{28}H^{8}Az^{4}O^{8}.$$

La solution chloroformique de cette matière violette précipite par l'acide azoteux un corps brun, détonant par le frottement, renfermant $C^{28}H^{6}Az^{6}O^{12}$ (Bœttger et Petersen).

2° β-*Diamidoanthraquinon.*

Obtenu par Schmidt en faisant bouillir le β-dinitroanthraquinon avec une solution alcaline de chlorure d'étain [1].

Poudre rouge, sublimable en aiguilles, ne fondant pas encore à 300°. Elle est peu soluble dans l'eau, mais facilement dans l'alcool, l'éther, le chloroforme, la benzine, avec une coloration rouge; elle se dissout dans les acides concentrés et l'eau la précipite de nouveau sans altération.

3° α-*Diamidoanthraquinon.*

Ce corps a été décrit par Perger, qui lui attribue la formule atomique suivante :

$$C^{6}H^{4}(CO)^{2}C^{6}H^{2}(AzH^{2})^{2}([AzH^{2} : AzH^{2} = 1 : 2]).$$

On l'obtient en chauffant à 170°, pendant 7 h. environ, 20 grammes d'alizarine avec 160 centigrammes d'ammoniaque, d'une densité de 0,915 :

$$C^{28}H^{8}O^{8} + 2AzH^{3} = 2H^{2}O^{2} + C^{28}H^{10}Az^{2}O^{4}.$$

C'est un produit bleu indigo, insoluble dans l'ammoniaque, soluble dans l'alcool avec une coloration bleue. Il devient électrique par le frottement et prend des reflets cuivrés. Par une évaporation lente, sa solution alcoolique laisse déposer des cristaux aiguillés, foncés, solubles sans altération dans les acides acétique et sulfurique; mais tandis que le premier soluté est bleu, le second est brun.

Il est peu stable, car il commence à se décomposer vers 130°. Il fournit avec l'acide chlorhydrique une combinaison instable, cristallisable en aiguilles rouge brun.

La potasse fondante le transforme en alizarine avec dégagement d'ammoniaque. Avec la potasse aqueuse, la moitié seulement de l'azote s'élimine et il se forme du β-amido-oxyanthraquinon :

$$C^{28}H^{10}Az^{2}O^{4} + KHO^{2} = AzH^{3} + C^{28}H^{6}K(AzH^{2})O^{6}.$$

L'acide chlorhydrique bouillant conduit au même résultat.

Lorsqu'on dirige un courant de gaz nitreux dans sa solution alcoolique, on voit cette dernière se colorer successivement en violet, rouge brun, jaune clair : elle contient alors de l'érythro-oxyanthraquinon.

1. *Journ. für prakt. Chem.*, t. X, p. 266.

L'o-diamidoanthraquinon ne se fixe point sur les mordants de fer et d'alumine. Il teint difficilement la soie en un gris bleu assez solide. (Perger.)

4° *Diortho-amidanthraquinon.*

Il se forme lorsqu'on réduit le diortho-nitranthraquinon par le stannite de potassium.

En ajoutant ce réactif au dirivé dinitré, mis en suspension dans l'eau, il se produit une solution d'un bleu foncé, qui donne par l'acide chlorhydrique un précipité pourpre, que les alcalis redissolvent avec une coloration bleue. Si l'on chauffe la solution bleue, en augmentant la proportion de stannite, elle se prend subitement en une bouillie d'aiguilles pourpres. C'est le dérivé cherché. Il se dissout dans l'acide chlorhydrique froid; si la dissolution est faite à chaud, puis étendue d'un peu d'eau, il se dépose de belles aiguilles rouges par le refroidissement.

Le diorthoamidoanthraquinon fond au delà de 300° et se sublime en aiguilles rouges, à éclat métallique. Il est très peu soluble dans l'eau, ainsi que dans l'alcool, l'éther, etc., qu'il colore en orangé. Sa solution chlorhydrique est incolore, si l'acide est concentré, et dépose par le refroidissement un sel blanc.

Traité par l'anhydride acétique bouillant, en présence de l'acétate de sodium, il donne un dérivé diacétylé, qui cristallise en prismes orangés, brillants, solubles dans l'alcool, l'éther et l'acide acétique, insolubles dans l'acide chlorhydrique qui les saponifie cependant à chaud.

Traité par l'acide nitreux, il se transforme en un dioxyanthraquinon, identique avec l'anthrarufine. (Rœmer.)

Dibromoamidoanthraquinon.

Formules { Équiv. . . . . . $C^{28}H^7Br^2AzO^4 = C^{28}H^5Br^2(AzH)^2O^4$
{ Atom. . . . . . $C^{14}H^7Br^2AzO^2 = C^{14}H^5Br^2(AzH)^2O^2$.

Le nitrodibromanthraquinon est transformé par l'amalgame de sodium, même à froid, en amidoanthraquinon; mais avec le zinc et l'acide acétique, ou l'étain et l'acide chlorhydrique, en solution acide, le groupement nitré est seul réduit. Avec le chlorure de zinc, on obtient semblablement une masse rouge foncé qui, après dessiccation, fournit par sublimation de belles aiguilles rouges de dibromamidoanthraquinon.

Ce composé fond à 169-170°. Il est peu soluble dans la plupart des dissolvants et dépourvu de propriétés basiques.

L'amalgame de sodium lui enlève son brome et le ramène à l'état d'amidoanthraquinon, fusible à 254°. (Claus et Diernfellner.)

Azotate d'α-diazoanthraquinon.

Formules { Équiv. . . . $C^{28}H^{7}Az^{2}O^{4},AzO^{6}$.
Atom. . . . $C^{14}H^{7}Az^{2}O^{2},AzO^{3}$.

Lorsqu'on dirige un courant de gaz azoteux à travers une solution éthérée d'α-amidoanthraquinon, il y a décoloration et dépôt d'une poudre rouge, qui présente la composition ci-dessus.

Ce corps se dissout dans l'eau avec une coloration rougeâtre, qui vire au brun en présence des alcalis. Il se dissout bien dans l'alcool et dans l'éther acétique, mais il est insoluble dans l'éther ordinaire. Il déflagre par la chaleur.

Bouilli avec de l'eau, il perd son azote et fournit l'oxyanthraquinon de Graebe et Liebermann :

$$C^{28}H^{7}Az^{2}O^{4}.AzO^{6} + H^{2}O^{2} = AzO^{6}H + Az^{2} + C^{28}H^{8}O^{6}.$$

Il n'engendre pas d'alizarine (Dioxyanthraquinon) avec la potasse caustique. (Boettger et Petersen.)

Anthraquinon hydroxylamine.

Formules { Équiv. . . . $C^{28}H^{9}AzO^{4} = C^{28}H^{6}O^{2}(AzH^{3}O^{2})$.
Atom. . . . $C^{14}H^{9}AzO^{2} = C^{6}H^{4} \left\langle \begin{matrix} CAzOH \\ CO \end{matrix} \right\rangle C^{6}H^{4}$.

L'anthraquinon ne réagit sur l'hydroxylamine que lorsqu'on chauffe pendant longtemps ces deux corps à la température de 180°.

Le produit de la réaction est une poudre cristalline, d'un rouge clair, soluble dans l'alcool en brun, et dans l'acide sulfurique en jaune; il se sublime au-dessus de 200°, sans entrer en fusion. (Goldschmidt.)

Il se forme d'après l'équation suivante :

$$C^{28}H^{8}O^{4} + AzH^{3}O^{2} = H^{2}O^{2} + C^{28}H^{6}O^{2}(AzH^{3}O^{2}).$$

Acides sulfoniques de l'anthraquinon.

Acide anthraquinon-m-sulfonique.

Formules { Équiv. . . . $C^{28}H^{8}O^{4},S^{2}O^{6}$.
Atom. . . . $C^{14}H^{8}O^{2}S^{2}O^{5} = C^{6}H^{4}.(CO)^{2}.C^{6}H^{3}.SO^{3}H$.

Il prend naissance, de préférence au dérivé disulfoné, lorsqu'on chauffe à 250-

210° 1 p. d'anthraquinon avec 2 ou 3 p. d'acide sulfurique. (Graebe, Liebermann.)

Il se forme encore :

En chauffant l'acide o-benzoylbenzoïque avec de l'acide sulfurique. (Liebermann.)

En traitant par l'acide nitreux, en solution alcoolique, l'acide diamidoanthrasulfonique. (Perger.)

En soumettant l'alizarine, en solution sulfurique, à l'action de l'acide azoteux. (Nienhaus.)

Pour l'avoir à l'état de liberté, on précipite exactement la dissolution de son sel barytique par l'acide sulfurique. Après une concentration convenable, il se dépose en lamelles jaunes, déliquescentes, très solubles dans l'alcool et dans l'eau, surtout à chaud, insolubles dans l'éther ; la présence des acides minéraux diminue cette solubilité, au point que la solution aqueuse saturée est précipitée par l'acide chlorhydrique.

Fondu avec deux ou trois fois son poids d'hydrate alcalin, il donne d'abord de l'oxyanthraquinon,

$$C^{28}H^8O^4S^2O^6 + 2KHO^2 = S^2K^2O^6 + H^2O^2 + C^{28}H^8O^6,$$

puis, par une action plus prolongée, de l'alizarine ; ensuite, les acides benzoïque, oxybenzoïque et même protocatéchique, $C^{14}H^6O^8$. (Liebermann et Dehnst.)

Chauffé avec de l'acide iodhydrique et du phosphore, il donne de l'acide anthracène sulfonique, de l'hydrure d'anthracène et l'acide sulfonique de l'hydrure d'anthracène $C^{28}H^{12},S^2O^6$. L'amalgame de sodium le réduit à chaud et le ramène à l'état d'acide anthracène-sulfonique. Enfin l'ammoniaque, à 190°, le transforme en amidoanthraquinon.

Il forme avec les bases des sels peu solubles.

Le *sel de sodium*, $C^{28}H^7NaO^4S^2O^6 + H^2O^2$, cristallise en lamelles blanches, peu solubles dans l'eau froide, insolubles dans l'alcool et dans les lessives alcalines.

Le *sel de baryum*, $C^{28}H^7BaO^4S^2O^6 + Aq$, est en cristaux jaunes, confus, très peu solubles dans l'eau froide.

Le *sel de calcium*, $C^{28}H^7CaO^4S^2O^6 + H^2O^2$, ressemble au précédent, mais il est plus soluble dans l'eau et sa solubilité n'augmente guère avec la température. (Graebe, Liebermann.)

Le *sel de plomb*, à 140°, a pour formule $C^{28}H^7PbO^4S^2O^6$. Il est en cristaux très peu solubles dans l'eau. (Perger.)

A l'acide monosulfonique répondent quelques dérivés qui ont été étudiés par Houl[1] :

1° *Un chlorure*, $C^{28}H^7ClO^4.S^2O^4$, en atomes

$$C^{14}H^7SO^4Cl,$$

qui cristallise dans le toluène en lamelles jaunâtres, fusibles à 193°, non décomposables par l'eau. Il est à peine soluble dans l'alcool et dans l'éther, un peu mieux dans le toluène et l'acide acétique glacial.

1. *Berichte der deutsch. Chem. Gesellsch.*, t. XII, p. 692.

Avec l'amalgame de sodium, en présence de l'alcool, il régénère l'anthraquinon; en présence de l'eau, il reproduit en outre l'acide générateur.

2° *Un amide*, $C^{28}H^7(AzH^2)O^4.S^2O^4$, en atomes

$$C^{14}H^9AzSO^4 = C^{14}H^7SO^4.AzH^2,$$

qui se dépose dans l'acide acétique en longues aiguilles jaunes, fusibles à **261°**, à peine solubles dans l'alcool, le toluène, le chloroforme, le sulfure de carbone.

3° *Un anilide*, $C^{40}H^{13}AzO^4.S^2O^4$, en atomes

$$C^{20}H^{13}AzSO^4 = C^{14}H^7SO^4.AzH(C^6H^5).$$

Grands prismes fusibles à 193°, solubles dans l'alcool et dans l'acide acétique.

4° *Un diméthylanilide*, $C^{44}H^{17}AzO^4.S^2O^4$, en atomes

$$C^{22}H^{17}AzSO^4 = C^{14}H^7O^2.SO^2C^6H^4.Az(CH^3)^2.$$

On l'obtient en traitant le chlorure ci-dessus par la diméthylaniline. Il cristallise dans l'acide acétique en prismes fusibles à 171°.

Acide anthraquinon-disulfonique.

Formules { Équiv. . . . $C^{28}H^8O^4.2S^2O^6$
Atom. . . . $C^{14}H^6O^2(HSO^3)^2$.

Plusieurs isomères paraissent répondre à cette formule. Ils ont été signalés par Caro, Weith, Graebe et Liebermann, Delmst, Bourcart, Perkin.

Pour le préparer au moyen de l'anthraquinon, on emploie 4 à 5 p. d'acide sulfurique et on chauffe finalement à 270-280°. On verse le produit dans l'eau avant que le refroidissement soit complet et on transforme l'acide sulfoconjugué en sel de calcium, plutôt qu'en sel de baryum (Graebe et Liebermann). Dans cette opération, on observe la formation d'une certaine quantité d'acide phtalique. (Weith, Bindschedler.)

On peut aussi traiter par l'acide sulfurique, soit le dichloro ou le dibromanthracène (Graebe, Liebermann), soit l'acide dichloro ou dibromanthraceno-disulfonique (Perkin).

Pour le préparer en grand, Kopp conseille de chauffer pendant une heure, à 160°, parties égales d'anthraquinon et d'acide sulfurique, puis d'étendre d'eau et de neutraliser par le carbonate de sodium : l'anthraquinon sulfonate de sodium cristallise en premier lieu, ensuite le sel de Glauber; en dernier lieu, le sel de soude de l'acide anthraquinon-disulfonique.

Il est en cristaux jaunes, assez solubles dans l'eau, moins solubles dans l'acide sulfurique. Les sels sont plus solubles que ceux de l'acide monosulfonique; leurs solutions ont une couleur rougeâtre.

Le *sel barytique*, $C^{28}H^6Ba^2O^4.S^4O^{12}$, cristallise dans l'eau en cristaux jaunes, mal définis, peu solubles dans l'eau froide.

Le *sel de plomb*, $C^{28}H^6Pb^2O^4.S^4O^{12}$, est assez soluble dans l'eau chaude.

D'après Graebe et Liebermann, l'acide anthraquinon-disulfonique donne de l'alizarine artificielle sous l'influence des alcalis fondus. Il se forme d'abord un produit intermédiaire, l'oxyanthraquinon-sulfonate de potassium :

$$C^{28}H^6K^2O^4.S^4O^{12} + 2KHO^2 = S^2K^2O^6 + H^2O^2 + C^{28}H^6K^2O^6.S^2O^6;$$

puis, à une température plus élevée, de l'alizarate alcalin :

$$C^{28}H^6K^2O^6.S^2O^6 + 2KHO^2 = S^2K^2O^6 + H^2O^2 + C^{28}H^6K^2O^6.$$

Ces transformations se manifestent par des changements successifs de coloration : la couleur rouge devient d'abord d'un bleu foncé, pour passer ensuite au violet.

Suivant Caro, l'anthraquinon traité par l'acide sulfurique fournit un mélange de deux isomères α et β.

1° *Acide α-anthraquinon-disulfonique.*

Fondu avec la potasse, il fournit d'abord de l'acide anthraflavique, puis de la flavopurpurine.

2° *Acide β-anthraquinon-disulfonique.*

Par fusion avec la potasse, il donne successivement de l'acide isoanthraflavique et de l'anthrapurpurine.

Lorsqu'on chauffe son sel sodique avec de l'ammoniaque aqueuse, en tubes scellés et à 180°, on obtient un acide azoté qui se précipite en flocons plus ou moins violacés par la neutralisation de la solution ammoniacale.

Cet acide, qui a pour formule $C^{28}H^7(AzH^2)O^6.S^2O^6$, en atomes

$$C^6H^3(SO^3H) \genfrac{}{}{0pt}{}{\diagup CO \diagdown}{\diagdown CO \diagup} C^6H^2(AzH^2)(OH),$$

est peu soluble dans l'eau, soluble en rouge cerise dans l'ammoniaque. Il ne fond pas et ne peut être sublimé. Son sel d'ammonium cristallise dans l'alcool étendu sous forme de belles aiguilles aplaties, d'un jaune rougeâtre, retenant 5 équivalents d'eau de cristallisation. (Bourcart.)

3° *Acides χ et ρ-anthraquinon-disulfoniques.*

Obtenus par Liebermann et Dehnst en oxydant par l'acide nitrique les sels sodiques des acides α et β-anthracéno-disulfoniques. Leurs sels de sodium, peu solubles dans l'acide nitrique, se déposent par le refroidissement. On les purifie par cristallisation dans l'eau, après les avoir séchés à 120°.

Le *sel de sodium* χ, $C^{28}H^6Na^2O^4.S^4O^{12} + 4H^2O^2$, est en prismes jaunes de soufre, peu solubles.

Le *sel* ρ cristallise en lamelles jaunâtres, facilement solubles, retenant 5 molécules d'eau de cristallisation.

Fondus avec la potasse, ces sels fournissent respectivement la chrysazine et l'an-

thrarufine; puis, à une température plus élevée, leurs oxydérivés; mais pour obtenir ces derniers en quantités notables, il faut atteindre rapidement la température nécessaire. Enfin, lorsqu'on prolonge l'action de la potasse en fusion, on détermine un dédoublement de la molécule avec production d'acides oxybenzoïques. Dans les deux cas, on obtient de l'acide salicylique et de l'acide métoxybenzoïque, en proportions à peu près égales. Il ne se produit pas d'acide dioxybenzoïque, ce qui prouve que le dédoublement en acides oxybenzoïques porte sur la chrysazine et sur l'anthrarufine, avant leur transformation en oxydérivés :

$$C^{28}H^{8}O^{8} + 2H^{2}O^{2} = 2C^{14}H^{6}O^{6}.$$

Du reste, l'acide anthraquinon monosulfonique ne se dédouble d'une manière analogue qu'après sa transformation en alizarine, les produits formés étant les acides benzoïque et protocatéchique ; il ne se forme pas ici d'acide salicylique, mais seulement de petites quantités d'acide paroxybenzoïque. (Liebermann et Dehnst.)

Enfin, en traitant par l'ammoniaque, à la température de 180°, l'acide amido-oxyanthraquinon sulfonique, on obtient un acide anthraquinon-disulfonique, qui correspond à l'isopurpurine. (Bourcart.)

Les deux dérivés suivants ont été décrits par Perger :

1° *L'acide α-diamidoanthraquinon-sulfonique*, $C^{28}H^{10}Az^{2}O^{4}.S^{2}O^{6}$, en atomes

$$C^{14}H^{10}Az^{2}SO^{5} = C^{14}H^{5}(AzH^{2})^{2}O^{2}(HSO^{3}).$$

Il prend naissance lorsqu'on chauffe à 160° l'α-diamidoanthraquinon avec 10 pour 100 d'acide sulfurique ne contenant que 2 à 3 pour 100 d'anhydride ; mais la transformation est incomplète et des produits de condensation se forment avant que la totalité du corps diamidé soit attaquée. Il est préférable de recourir à l'emploi d'un acide renfermant 27 à 30 pour 100 d'anhydride sulfurique : un mélange de cet acide et de 1 p. d'α-diamidoanthraquinon s'échauffe fortement, et, au bout de quelques minutes, 30 à 40 pour 100 de l'amide sont transformés en acide monosulfonique. En doublant la proportion d'acide, la transformation est plus complète, mais il se produit alors une forte proportion d'acide disulfonique, difficile à séparer.

Quoi qu'il en soit, le produit de la réaction est versé dans de l'eau, le précipité est recueilli sur un filtre, épuisé par l'eau bouillante, qui laisse l'α-diamidoanthraquinon à l'état insoluble. La solution, d'un rouge magnifique, étant neutralisée par le carbonate de plomb, on obtient un sel plombique, d'où on isole l'acide libre au moyen de l'hydrogène sulfuré.

L'acide α-diamidoanthraquinon-monosulfonique est sous forme d'une masse cristalline, rouge brun, peu soluble dans l'eau, à laquelle elle communique cependant une belle coloration rouge de coralline. Il est soluble dans l'alcool, l'éther acétique, moins facilement dans l'acide acétique, insoluble dans l'éther ordinaire, la benzine, la nitrobenzine, le pétrole léger.

Les sels alcalins, qui ont une couleur rouge cerise, se précipitent de leurs solutés en petits cristaux bruns, en présence d'un excès d'alcali.

L'eau de baryte donne avec la solution aqueuse de l'acide un précipité brun rouge; il en est de même du chlorure de baryum.

Le précipité, qui se dépose en petits cristaux dans l'eau bouillante, a pour formule

$$C^{28}H^{9}BaAz^{2}O^{4},S^{2}O^{6}.$$

L'acide libre teint la laine en rouge brun, peu solide.

La potasse en fusion le transforme en alizarine, mais il se produit en même temps de petites quantités d'isopurpurine.

Lorsqu'on fait passer dans la solution alcoolique un courant de gaz azoteux, le liquide devient foncé et laisse déposer un précipité violet sale. Porté à l'ébullition, il dégage de l'azote et renferme de l'anthraquinon, de l'acide sulfurique et des matières colorées qui souillent le produit principal de la réaction, l'acide anthraquinon-monosulfonique. Le liquide est-il alors additionné d'eau, débarrassé de l'alcool par ébullition, filtré et traité à chaud par l'acétate de plomb, il laisse déposer par filtration et refroidissement des cristaux d'anthraquinon-monosulfonate de plomb impur. On décompose ce sel par le carbonate de sodium et l'on dissout dans la solution filtrée de la soude caustique, qui précipite des cristaux argentés d'anthraquinon-monosulfonate de sodium.

L'acide anthraquinon-monosulfonique, ainsi préparé, en prenant pour point de départ l'acide diamidosulfonique, est identique avec celui qui se forme par l'action directe de l'acide sulfurique sur l'anthraquinon : fondu avec la potasse caustique, il donne d'abord de l'oxyanthraquinon, puis de l'alizarine artificielle. (Perger.)

2° L'*acide diamidoanthraquinon-disulfonique*, $C^{28}H^{10}Az^{2}O^{4}.S^{4}O^{12}$, en atomes,

$$C^{14}H^{10}Az^{2}S^{2}O^{8} = C^{14}H^{4}(AzH^{2})^{2}O^{2}(HSO^{3})^{2}.$$

Il s'obtient comme le précédent, mais en doublant la proportion d'acide sulfurique fumant.

Fondu avec la potasse, il se transforme en flavopurpurine.

II

ISOANTHRAQUINON.

Formules { Équiv. . . . $C^{28}H^{8}O^{4}$
Atom . . . . $C^{14}H^{8}O^{2}$.

Ce corps, dont l'histoire est incomplète, a été signalé par Zincke et Weber, comme le produit d'oxydation par l'acide chromique, en solution acétique, de l'isoanthracène.

Il cristallise en aiguilles fusibles à 211°, rappelant celles de l'anthraquinon, mais plus solubles que ce dernier dans l'acide sulfurique; chauffé avec de la potasse caustique et un peu d'eau, il donne naissance à un composé bleu.

III

PHÉNANTHRAQUINON.

Formules { Équiv. . . . $C^{28}H^8O^4$
Atom. . . . $C^{14}H^8O^4 = \begin{matrix} C^6H^4.CO. \\ C^6H^4.CO \end{matrix}$

Il a été obtenu par Fittig et Ostermayer en oxydant par l'acide chromique le phénanthrène, $C^{28}H^{10}$.

Lorsqu'on fait bouillir ce carbure, en solution acétique, avec de l'acide chromique, l'oxydation est très lente; car, après 5 à 6 heures d'ébullition, il reste encore du phénanthrène inaltéré. Mais en employant comme oxydant 1 p. de dichromate de potassium et 1 p. 1/2 d'acide sulfurique, la transformation est rapide.

Graebe dissout le carbure à chaud dans 4 à 5 p. d'acide acétique glacial; la température du mélange s'élève, on porte à l'ébullition, puis on ajoute de l'eau : il se sépare une masse cristalline orangée que l'on purifie par cristallisation dans la benzine et dans l'alcool bouillants.

Anschütz et Schultz introduisent dans une grande capsule 900 p. d'acide sulfurique étendu de la moitié de son volume d'eau, 300 p. de dichromate de potassium, puis, par petites portions, 100 p. de phénanthrène. Lorsque la réaction est terminée, on ajoute de nouveau 300 p. de dichromate et on porte le tout à l'ébullition. On précipite par l'eau, on dessèche le précipité, on le pulvérise et on l'abandonne pendant 24 heures au contact de l'acide sulfurique. On ajoute de l'eau, on filtre, on traite le résidu par de la soude froide étendue, on lave à l'éther la partie insoluble; on dissout celle-ci dans le sulfite de sodium, on précipite par l'acide chlorhydrique et on fait cristalliser le précipité dans l'alcool, la benzine ou l'acide acétique.

Le phénanthraquinon cristallise en aiguilles prismatiques, d'un jaune orangé foncé. Il fond à 198° (Fittig, Ostermayer), à 202° (Hayduck), à 205° (Graebe); sa densité est égale à 1,464 (Schrœder). Il distille vers 368°. En le chauffant brusquement, il se sublime en partie, mais plus difficilement que l'anthraquinon.

Il se dissout à peine dans l'eau froide, un peu mieux dans l'eau bouillante; l'alcool le dissout bien, surtout à chaud. Les véritables dissolvants sont l'éther, la benzine, l'acide acétique glacial, l'acide sulfurique, ce dernier avec une coloration brune.

Les oxydants, tels que l'acide chromique, le peroxyde de manganèse et l'acide sulfurique, etc., le transforment en acide diphénique, $C^{28}H^{10}O^8$.

Graebe a reconnu le premier que la potasse bouillante dissout le phénanthraquinon avec une coloration verdâtre, puis brune, et que cette solution fournit la combinaison potassique du quinhydron correspondant par l'addition de l'eau et sous l'influence de l'air. En évaporant et en chauffant, on obtient du diphényle.

D'après Caro, dans certaines conditions, les alcalis transforment le phénan-

thraquinon en un nouvel acide, l'*acide diphénylène-glycolique*, par fixation d'une molécule d'eau :

$$C^{28}H^{8}O^{4} + H^{2}O^{2} = C^{28}H^{10}O^{6}.$$

On arrive à ce résultat en faisant bouillir une solution alcaline, jusqu'à décoloration; on précipite par un acide et on fait cristalliser le précipité dans l'eau bouillante. Ce corps ne représente pas l'aldéhyde de l'acide diphénique, car, par oxydation, il engendre le diphénylacétone, fusible à 82°.

D'après Anschütz et Japp, l'oxydation du phénanthraquinon, dissous dans une lessive faible de soude, par une petite quantité de permanganate à 100°, ne fournit que des traces d'acide diphénique, le produit principal étant l'acide diphynylène-glycolique, fusible à 160°. Le traitement par l'alcool du précipité d'oxyde de manganèse en extrait une certaine quantité de diphénylacétone, fusible à 82°, celui-ci n'étant que le produit de l'oxydation de l'acide, lequel prend facilement naissance par l'action de la soude étendue sur le phénanthraquinon. Enfin, avec le permanganate seul, en l'absence des alcalis, il ne se forme que de l'acide diphénique.

Le diphénylacétone et l'acide diphénique, oxydés lentement par un excès de permanganate, en solution alcaline, engendrent de l'acide phtalique, exempt de ses isomères. Cet acide, d'ailleurs, se forme abondamment en traitant le phénanthraquinonsulfite de sodium par le permanganate.

Lorsqu'on traite une solution alcoolique de phénanthraquinon par de l'amalgame de sodium à 5 pour 100, elle se colore d'abord en rouge brun, puis se décolore; en enlevant l'alcool par distillation, acidulant par l'acide chlorhydrique et agitant avec de l'éther, on dissout un corps qui présente tous les caractères de l'acide diphénique.

Dans l'action de la chaux sodée sur le phénanthraquinon, on obtient du fluorène, un produit fusible à 150°, et un corps rouge à point d'ébullition élevé (Anschütz et Schultz), alors que Graebe indique seulement la formation du diphényle. La cause de la divergence paraît résider dans la nature de la chaux sodée : la chaux sodée *ordinaire* fournit du diphényle en quantité presque théorique, tandis que la chaux sodée *par sodium* et la *chaux calcinée* fournissent un mélange complexe contenant du fluorène, du diphénylacétone et un corps rouge non déterminé.

Traité par une solution éthérée de zinc-éthyle en excès, le phénanthraquinon donne naissance à un composé qui répond à la formule,

$$C^{28}H^{8}O^{4}.Zn^{2}(C^{4}H^{5})^{2}.$$

Par une affusion d'alcool, il se sépare *un alcoolate* qui répond à la formule $C^{32}H^{14}O^{4}.C^{4}H^{6}O^{2}$. Ce corps, qui cristallise en grandes tables fusibles à 77°, perd sous une cloche sulfurique sa molécule d'alcool et se convertit en $C^{32}H^{14}O^{4}$, en atomes :

$$C^{16}H^{14}O^{2} = \begin{matrix} C^{6}H^{4}.CO.C^{2}H^{5}. \\ C^{6}H^{4}.C.OH. \end{matrix}$$

Ce dernier corps est sous forme d'une poudre fusible à 80°. Il donne, avec l'acide chromique, du phénanthraquinon; distillé avec la poudre de zinc, il laisse dégager du phénanthrène. Il engendre des combinaisons avec les alcalis (Japp.) On lui a donné le nom de *phénanthrène-éthyl-hydroquinon*. Lorsqu'on fait bouillir son

alcoolate avec de l'anhydride acétique, on obtient de gros prismes fusibles à 103°, solubles dans l'alcool et la ligroïne, ayant pour formule $C^{32}H^{12}O^2(C^4H^4O^4)$.

D'après Graebe, le phénanthraquinon est facilement réduit lorsqu'on le chauffe à 100°, en tubes scellés, avec une solution d'acide sulfureux. Par le refroidissement, l'hydroquinon, $C^{28}H^{10}O^4$, cristallise en longues aiguilles incolores. La réduction est encore plus facile en présence de l'alcool, car elle s'opère à froid, et lorsqu'on ajoute de l'eau, l'hydroquinon se sépare en aiguilles ou sous forme de prismes incolores. On les dessèche sur un filtre, dans un courant d'acide carbonique.

Le *phénanthrène-hydroquinon* est assez soluble dans l'eau, surtout à chaud. Bouilli avec de l'eau, au contact de l'air, il s'oxyde et laisse déposer d'abord des cristaux bruns de *phénanthrène-quinhydron*, puis du phénanthraquinon régénéré. A l'abri de l'air, il se dissout dans les lessives alcalines et les acides le précipitent sans altération. Sa solution alcaline, d'un brun jaunâtre ou rougeâtre, laisse déposer au contact de l'air un précipité vert, qui est probablement un sel du phénanthrène-quinhydron.

Les corps oxydants, comme le chlorure ferrique, les acides azotique et chromique, convertissent successivement l'hydroquinon en quinhydron, puis en phénanthraquinon. L'anhydride acétique s'y combine à 140-150°, en introduisant dans la molécule deux groupes acétyliques.

Le dérivé acétylique, $C^{28}H^8(C^4H^4O^4)^2$, cristallise dans la benzine en prismes incolores, qui fondent à 202° (Graebe).

Le phénanthraquinon donne la réaction colorée découverte par Laubenheimer. Lorsqu'on ajoute goutte à goutte 4^{cc} d'acide sulfurique à 5^{cc} d'une solution contenant 0.5 de phénanthraquinon dans 100^{cc} d'acide acétique, additionnés de 1^{cc} de toluène, on obtient une coloration bleu verdâtre, se troublant par l'eau et abandonnant à l'éther une matière qui le colore en rouge violet.

Le phénanthraquinon se différencie surtout de l'anthraquinon par sa transformation facile en acide diphénique et par sa solubilité dans les sulfites alcalins.

Lorsqu'on le dissout dans une solution chaude et concentrée de bisulfite de sodium, il engendre des lamelles solubles dans l'alcool, partiellement décomposables par l'eau, ayant pour formule :

$$C^{28}H^8O^4.S^2NaHO^6+2H^2O^2.$$

Dérivés par substitution du phénanthraquinon.

Chlorure de phénanthraquinon.

$$\text{Formules}\begin{cases}\text{Équiv.} \dots & C^{28}H^8O^2.Cl^2,\\ \text{Atom.} \dots & C^{14}H^8O.Cl^2 = \begin{matrix}C^6H.CCl^2\\ C^6H^4.CO.\end{matrix}\end{cases}$$

Suivant Lachowicz, lorsqu'on mélange des quantités équimoléculaires de phénantraquinon et de perchlorure de phosphore, il se manifeste bientôt une vive réaction ;

la masse entière entre en fusion et se prend en cristaux par le refroidissement. On la purifie par des cristallisations répétées dans l'alcool bouillant.

Ce chlorure cristallise en prismes rhombiques d'un jaune clair, fusibles à 165°, en se décomposant. Il se dissout aisément dans le chloroforme et dans la benzine, moins facilement à froid dans l'alcool et dans l'éther.

Chauffé avec de l'alcool, il se décompose avec formation d'un corps cristallisant en croûtes orangées. Il se comporte avec les acides et les bases comme son générateur. Additionné de potasse alcoolique, il s'oxyde lentement à l'air, avec formation d'acide diphénique; cette oxydation est accompagnée d'une phosphorescence assez intense.

Lorsqu'on emploie un excès de perchlorure, on obtient surtout des matières résineuses rouges.

Avec le dichlorure de phosphore, le phénanthraquinon fournit un corps qui cristallise en aiguilles blanches, très altérables à l'air.

Dibromophénanthraquinon.

Formules { Équiv. . . . $C^{28}H^{6}Br^{2}O^{4}$.
{ Atom. . . . $C^{14}H^{6}Br^{2}O^{2}$.

On l'obtient en chauffant à 180° le phénanthraquinon avec du brome et un peu d'eau.

Cristaux jaunes, fusibles à 230° (Hayduck), à 223° (Ostermaeyer), peu solubles dans l'alcool et dans l'acide acétique, solubles dans le xylène (1).

Nitrophénanthraquinon.

Formules { Équiv. . . . $C^{28}H^{7}(AzO^{4})O^{4}$.
{ Atom. . . . $C^{14}H^{7}(AzO^{2})O^{2}$.

Anschütz et Schultz ont préparé un dérivé mononitré au moyen de l'acide nitrique fumant et de l'acide nitrique ordinaire, d'une densité de 1.4. Précipitée par l'eau, la solution fournit des cristaux qui, après cristallisation dans l'acide acétique, se présentent sous la forme de lamelles dorées, fusibles à 257°.

Suivant Schmidt, il existe trois isomères mononitrés, qui dérivent par oxydation, des α, β et γ mononitro-phénanthrènes.

L'*isomère* α cristallise en lamelles rouge orangé, fusibles à 215-220°, insolubles dans l'eau, fort peu dans l'alcool, l'éther et la benzine, très solubles dans l'acide acétique.

L'*isomère* β est en aiguilles jaunes, fusibles à 260-266°.

1. *Ann. der Chem. und Pharm.*, t. CLVII, p. 177 (Nouv. série, t. XCI, n° 2 et 3, 1873).

L'*isomère* γ cristallise dans l'acide acétique en aiguilles jaune orange, peu solubles dans l'alcool, fusibles avec décomposition partielle vers 263°.

Lorsqu'on fait bouillir le nitroquinon d'Anschutz et Schultz avec du bichromate de potassium et de l'acide sulfurique, on obtient l'*acide p-nitrodiphénique*, $C^{28}H^{10}O^{8}$, en atomes,

$$C^{14}H^{9}(AzO^{2})O^{4} = \left\{ \begin{array}{l} C^{6}H^{4}(CO^{2}H)_{2} \\ C^{6}H^{3}(AzO^{2})_{4}.(CO^{2}H)_{2}, \end{array} \right.$$

corps qui cristallise en aiguilles jaunâtres, fusibles à 217°, donnant par réduction avec l'étain et l'acide chlorhydrique un *chlorhydrate p-amidodiphénique* qui cristallise en lamelles argentées. Distillé avec la chaux, ce sel fournit, non l'amidodiphényle, mais le *p-amidofluorène*, base qui cristallise dans l'alcool en aiguilles fusibles à 123° [1].

initrophénantraquinon.

Formules $\left\{ \begin{array}{ll} \text{Équiv.} \ldots & C^{28}H^{6}Az^{2}O^{12} = C^{28}H^{6}(AzO^{4})^{2}O^{4}. \\ \text{Atom.} \ldots & C^{14}H^{6}Az^{2}O^{6} = C^{14}H^{6}(AzO^{2})^{2}O^{2}. \end{array} \right.$

1° *α-Dinitrophénanthraquinon.*

Obtenu par Graebe au moyen d'un mélange d'acide nitrique fumant et d'acide sulfurique.

Il cristallise dans l'acide acétique en lamelles jaunes d'or, fusibles à 290° (Schultz), à peine soluble dans l'alcool et dans les dissolvants ordinaires, un peu mieux dans l'acide acétique. Il se dissout assez bien dans la naphtaline fondue, et le soluté, traité par l'éther, le laisse sous forme de lamelles cristallines (Struve).

Les agents oxydants le transforment en acide dinitrophénique, $C^{28}H^{8}(AzO^{4})^{2}O^{8}$.

Traité par le sulfhydrate d'ammonium, il fournit un produit de réduction que la chaux sodée transforme en diamidofluorène (Schultz).

2° *β-Dinitrophénanthraquinon.*

Il prend naissance, à côté de l'isomère α, lorsqu'on attaque le phénanthraquinon par le mélange nitrosulfurique. Il est plus soluble que l'isomère α.

Oxydé par l'acide chromique, il fournit l'acide β-dinitrophénique.

En vue de déterminer la position du groupe (AzO^{4}) dans le nitrophénanthraquinon de Schultz et d'Anschutz, Strasburger a converti ce corps en dérivé dinitré. Pour cela, il l'a fait bouillir avec un mélange d'acide azotique fumant et d'acide sulfurique, il a précipité la solution par l'eau et fait cristalliser dans l'acide acétique.

Le dérivé dinitré, ainsi obtenu, est sous forme de lamelles jaunes, fusibles à 294°, le corps de Graebe et Schultz fondant à 290°.

1. Strasburger. *Soc. ch.* T. XLII, p. 604.

D'ailleurs, ces deux dérivés fournissent le même produit d'oxydation, l'acide α-dinitrodiphénique, fusible à 253°, renfermant les deux groupes (AzO^4) dans la position *para*, dans les deux noyaux benziniques. Strasburger conclut qu'il en est de même dans les dérivés mononitrés.

Acide phénanthraquinon-disulfonique.

$$\text{Formules}\left\{\begin{array}{ll}\text{Équiv.} \ldots & C^{28}H^8O^4,2S^2O^6.\\ \text{Atom.} \ldots & C^{14}H^6(HSO^3)^2O^2.\end{array}\right.$$

L'acide sulfurique ordinaire dissout le phénanthraquinon en formant une liqueur brune, dont l'eau précipite le quinon sans altération. Avec l'anhydride sulfurique à 100°, il se forme principalement un acide disulfoconjugué.

Fondu avec la potasse, cet acide donne une matière colorante (Graebe).

Dérivés azotés du phénanthraquinon.

L'action de l'ammoniaque sur le phénanthraquinon fournit des dérivés différents suivant les conditions de la réaction. En outre, on obtient des combinaisons azotées spéciales, lorsqu'on fait intervenir certains aldéhydes, comme l'essence d'amandes amères, l'aldéhyde cuminique, l'acétone, etc. Voici l'énumération de ces nouveaux dérivés.

Phénanthraquinonimide.

$$\text{Formules}\left\{\begin{array}{ll}\text{Équiv.} \ldots & C^{28}H^9AzO^2.\\ \text{Atom.} \ldots & C^{24}H^9AzO = C^{14}H^8\langle{}^{O}_{AzH}.\end{array}\right.$$

Le phénanthraquinon, en solution alcoolique, donne à chaud avec l'ammoniaque un composé qui prend naissance d'après l'équation suivante :

$$C^{28}H^8O^4 + AzH^3 = H^2O^2 + C^{28}H^9AzO^2.$$

Il cristallise par le refroidissement en aiguilles jaunes, fusibles à 167° (Schultz et Anschütz), à 158-159° (Hof). Il se dissout à froid dans l'acide sulfurique concentré, avec une coloration rouge. L'eau en précipite du phénanthraquinon ; l'acide chlorhydrique concentré opère la même transformation.

On peut le faire cristalliser dans l'alcool ammoniacal, mais l'alcool pur le décompose en partie à chaud, avec régénération de phénanthraquinon. Cette transformation est complète si l'on fait bouillir la solution alcoolique au réfrigérant ascendant.

Hof a obtenu le même composé et décrit quelques-uns de ses dérivés.

L'anhydride acétique le polymérise, avec perte d'une molécule d'eau :

$$2C^{28}H^9AzO^2 = H^2O^2 + C^{56}H^{16}Az^2O^2.$$

L'anhydride benzoïque effectue la même transformation. Ce nouveau corps fond à 247°; il se présente sous forme de cristaux tabulaires, peu solubles dans l'alcool, l'éther et le chloroforme, assez facilement dans la benzine (Zinin).

Diphénanthrazotide.

Formules { Équiv. . . . $C^{56}H^{16}Az^2$.
Atom. . . . $C^{28}H^{16}Az^2$.

D'après Anschütz et Schultz, lorsqu'on fait réagir à 100° l'ammoniaque alcoolique sur le phénanthraquinon, en tubes scellés, l'imide précédent prend d'abord naissance. Après plusieurs jours de chauffe, il se dépose dans les tubes de petits cristaux d'un beau vert ; ce corps azoté se dissout en bleu dans l'acide sulfurique concentré, et le soluté précipite par l'eau en flocons verts. La solution sulfurique teint la soie en vert. Si, après l'avoir chauffée au bain-marie, on la précipite par l'eau, on obtient un précipité gris, sublimable en longues aiguilles à peu près incolores, fusibles au delà de 320° et solubles dans l'acide sulfurique concentré, avec une couleur d'abord rouge, puis bleue.

Sommaruga est arrivé à des résultats notablement différents.

En chauffant pendant 36 heures, à 100°, 5 grammes de phénanthraquinon avec 50^{cc} d'alcool absolu, et saturé de gaz ammoniac sec, il a obtenu un corps jaune, brun, résineux, mélange de plusieurs produits, dont l'un d'eux, insoluble dans l'acide acétique, constitue le diphénanthrazotide.

Le diphénanthrazotide cristallise en aiguilles jaunes, fusibles à une haute température. Il est insoluble dans l'acide acétique, très peu soluble dans l'éther ; il se dissout dans l'acide sulfurique avec une coloration bleue. Chauffé avec de la limaille de zinc, il n'éprouve aucune altération.

Diphénanthrénoxytriimide.

Formules { Equiv. . . . $C^{56}H^{19}Az^3O$.
Atom. . . . $C^{28}H^{19}Az^3O^2$.

Le liquide jaune au sein duquel les cristaux du corps précédent se sont déposés est-il soumis à la distillation pour séparer l'alcool, il reste un produit résineux que l'alcool froid sépare en deux isomères, α et β, le premier insoluble, le second soluble.

L'*isomère* α cristallise dans l'alcool bouillant en aiguilles jaunes, fusibles à 282°,

insolubles dans l'éther, le chloroforme, la benzine, peu soluble dans l'acétone. Il n'éprouve aucune altération lorsqu'on le chauffe avec de l'acide acétique et de la limaille de zinc.

L'isomère β ou *isodiphénanthrénoxytriimide* est mélangé au dérivé $C^{56}H^{16}Az^{2}$. On l'isole au moyen de l'acide acétique, on ajoute au soluté de la poudre de zinc; finalement, on précipite par l'alcool et on fait cristalliser dans l'acide acétique.

Aiguilles microscopiques fondant au delà de 300°, se dissolvant dans l'acide sulfurique avec une coloration rouge; peu solubles dans l'acide acétique et dans l'alcool.

Sommaruga a encore signalé l'existence d'un dérivé diimidé $C^{28}H^{10}Az^{2}$ (?) qui se forme dans la préparation précédente. C'est un corps rouge, fusible au delà de 285°, donnant avec l'acide chlorhydrique un chlorhydrate qui cristallise en longues aiguilles d'un rouge orange.

Phénanthraquinon-méthylimide.

Formules { Équiv. . . . $C^{28}H^{8}(C^{2}H^{3})AzO^{2}$.
Atom. . . . $C^{14}H^{8}O.Az(CH^{3})$.

La méthylamine, en solution alcoolique, dissout à chaud le phénanthraquinon en produisant un composé cristallin jaune, qui se dépose par le refroidissement:

$$C^{28}H^{8}O^{4} + C^{2}H^{5}Az = H^{2}O^{2} + C^{30}H^{11}AzO^{2}.$$

Ce corps, qui est très peu soluble dans l'alcool, se dépose de sa solution benzinique bouillante en petits cristaux brunâtres, brillants.

Il forme avec l'acide chlorhydrique un composé instable, bleu foncé, peu soluble dans l'eau, soluble dans l'acide chlorhydrique avec une couleur bleue. L'alcool pur le décompose; bouilli avec de l'acide chlorhydrique, il se décompose également, avec production d'un autre sel qui cristallise en aiguilles incolores.

Les eaux mères alcalines du méthylimide abandonnent à l'évaporation de grands prismes incolores, fusibles à 185-186°, ayant pour formule $C^{32}H^{14}Az^{2}$:

$$C^{28}H^{8}O^{4} + 2C^{2}H^{5}Az = 2H^{2}O^{2} + C^{32}H^{14}Az^{2}.$$

Ce corps, non oxygéné, est une base bien caractérisée.

Le *chlorhydrate*, $C^{32}H^{14}Az^{2}.HCl$, cristallise en prismes incolores, solubles dans l'eau, insolubles dans l'alcool.

L'*azotate*, peu soluble dans l'eau et dans l'alcool, cristallise dans l'acide azotique en fines aiguilles.

Le *sulfate* est en aiguilles groupées en mamelons.

L'*oxalate* cristallise dans l'alcool dilué en lamelles incolores et transparentes (Zincke).

Phénanthraquinon et hydroxylamine.

Formules { Équiv. . . . $C^{28}H^{9}AzO^{4} = C^{28}H^{6}O^{2}(AzH^{3}O^{2})$.
Atom. . . . $C^{14}H^{9}AzO^{2} = \begin{matrix} C^{6}H^{4}.C.Az.OH \\ C^{6}H^{4}.CO. \end{matrix}$

Lorsqu'on chauffe au bain-marie pendant une heure, dans un appareil à reflux, le phénanthraquinon avec du chlorhydrate d'hydroxylamine et de l'alcool, on obtient par le refroidissement des aiguilles jaune d'or, fusibles à 158°, très solubles à chaud dans l'alcool (Goldschmidt).

Ce dérivé prend naissance d'après l'équation suivante :

$$C^{28}H^{8}O^{4} + AzH^{3}O^{2} = H^{2}O^{2} + C^{28}H^{9}AzO^{4}.$$

Il se dissout sans altération dans la soude caustique ; sa solution sulfurique est rouge sang.

Chauffé pendant quelques heures en tubes scellés, avec du chlorhydrate d'hydroxylamine, de l'alcool et un peu d'acide chlorhydrique, il se convertit en aiguilles d'un jaune clair, fusibles à 181°, ayant pour formule $C^{28}H^{8}Az^{2}O^{2}$, en atomes :

$$C^{14}H^{8}A^{2}Oz = \begin{matrix} C^{6}H^{4}.C : Az \\ C^{6}H^{4}.C : Az \end{matrix} > O.$$

Ce nouveau dérivé se dissout également en rouge dans l'acide sulfurique, mais il est insoluble dans la soude.

L'équation suivante rend compte de sa formation :

$$C^{28}H^{8}O^{4} + 2AzH^{3}O^{2} = 3H^{2}O^{2} + C^{28}H^{8}Az^{2}O^{2}.$$

Dérivés aldéhydiques.

L'aldéhyde ordinaire réduit le phénanthraquinon. En présence de l'ammoniaque, on obtient une masse résineuse, d'où l'acide chlorhydrique extrait une base contenant le radical du phénanthrène.

Lorsqu'on chauffe à 250-270°, pendant 5 à 6 heures, 1 p. de phénantraquinon avec 1 p. 1/2 d'aldéhyde benzylique, il se forme un corps de la formule $C^{70}H^{24}O^{2}$, le *phénanthraquinonbenzylal*, qui prend naissance d'après l'équation suivante :

$$2C^{28}H^{8}O^{4} + 6C^{14}H^{6}O^{2} + H^{2}O^{2} = C^{70}H^{24}O^{2} + 5C^{14}H^{6}O^{4}.$$

Ce corps est insoluble dans l'alcool et dans l'éther, soluble dans les benzines lourdes à l'ébullition.

Oxydé par l'acide chromique, il engendre de l'acide benzoïque et du phénanthraquinon.

Le zinc-éthyle n'a aucune action sur lui. Distillé avec la poudre de zinc, il donne du phénanthrène.

Si, dans la préparation précédente, l'aldéhyde benzoïque renferme de l'acide cyanhydrique, il se forme un composé azoté de la formule $C^{42}H^{15}AzO^{2}$, le *benzénylamidophénanthrol.*

Ce corps, auquel on a attribué la formule atomique suivante :

$$C^{21}H^{15}AzO = C^{14}H^{8}\langle{}^{O}_{Az}\rangle C.C^{6}H^{5},$$

prend également naissance lorsqu'on chauffe au bain-marie un mélange de phénanthraquinon et d'aldéhyde benzoïque, additionné d'ammoniaque aqueuse, en quantité suffisante pour recouvrir la masse solide. Au bout de quelques instants, le tout se liquéfie, puis se solidifie de nouveau ; on épuise le produit par l'eau et l'alcool, et on le fait cristalliser dans la benzine. Il se présente alors sous forme d'aiguilles soyeuses, fusibles à 202° (Japp et Wilcock).

Le cuménylamidophénanthrol, $C^{48}H^{19}AzO^{2}$, en atomes,

$$C^{24}H^{19}AzO = C^{14}H^{8}\langle{}^{O}_{Az}\rangle C.C^{6}H^{4}.C^{3}H^{7},$$

se prépare de la même manière, au moyen de l'aldéhyde cuminique :

$$C^{28}H^{8}O^{4} + C^{20}H^{12}O^{2} + AzH^{3} = C^{48}H^{19}AzO^{2} + 2H^{2}O^{2}.$$

C'est un corps fusible à 186°, peu soluble dans l'alcool et le pétrole léger, très soluble dans l'éther, la benzine, le sulfure de carbone et l'acide sulfurique froid, dernier dissolvant qui donne lieu à une belle fluorescence verte.

Le furfurénylamidophénanthrol, $C^{38}H^{11},AzO^{4}$, en atomes,

$$C^{19}H^{11}AzO^{2} = C^{14}H^{8}\langle{}^{O}_{Az}\rangle C.C^{4}H^{3}O.$$

se prépare avec le phénanthraquinon, l'ammoniaque et le furfurol.

Il cristallise en aiguilles soyeuses, fusibles à 231°, sublimables, très solubles à l'ébullition dans la benzine et l'acide acétique, moins facilement dans le sulfure de carbone, le chloroforme, et surtout l'éther et la ligroïne, insolubles dans l'alcool. La solution sulfurique, qui est rougeâtre, bleuit à l'air.

L'anhydro-salicyl-diamido-phénanthrène, $C^{52}H^{14}Az^{2}O^{2}$, s'obtient de la même manière, au moyen de l'aldéhyde salicylique.

Il est en aiguilles fusibles à 270-276°, solubles dans l'alcool amylique et l'acide acétique glacial. L'acide carbonique le précipite de sa solution alcaline et son chlorhydrate est décomposé par l'eau.

Il fournit un dérivé benzoylé, fusible à 218-220° (Japp et Streatfield).

On obtient l'*éther méthylique* du corps précédent avec l'aldéhyde méthylsalicylique. Il cristallise dans la benzine en aiguilles jaunes, fusibles à 207-208°. A 200°, l'acide chlorhydrique le transforme en anhydro-salicyl-diamidophénanthème, tandis que les eaux mères de la préparation renferment du *métoxybenzényl-amidophénanthrol*, $C^{44}H^{15}AzO^{4}$, corps qui cristallise en aiguilles incolores, fusibles à 145°.

Avec l'aldéhyde paroxybenzoïque, on obtient un dérivé qui cristallise en fines

aiguilles, fusibles vers 350° et dont le dérivé acétylé fond à 205-210° (Japp et Streatfield).

Lorsqu'on chauffe le phénanthraquinon, en tubes scellés, avec de l'ammoniaque aqueuse concentrée et de l'acétone, on voit se former un corps cristallisé, insoluble dans l'eau et dans l'alcool, ayant pour formule $C^{34}H^{15}AzO^{4}$.

Abandonné pendant quelques jours au contact des acides formique, oxalique ou chlorhydrique, il se convertit en lamelles cristallisables dans l'éther, fusibles à 90° et répondant à la formule $C^{34}H^{14}O^{6}$. Il se forme également lorsqu'on chauffe à 200° le phénanthraquinon avec de l'acétone. Il se combine avec l'acétylacétate d'éthyle pour former le composé $C^{40}H^{16}O^{8}$.

Les deux corps :

$$C^{34}H^{15}AzO^{4} \text{ et } C^{34}H^{14}O^{6},$$

soumis à l'ébullition avec de l'eau ou avec un alcali, régénèrent le phénanthraquinon ; le dernier, chauffé seul, se dédouble en phénanthraquinon et en acétone :

$$C^{34}H^{14}O^{6} = C^{6}H^{6}O^{2} + C^{26}H^{8}O^{4}.$$

ÉTHER PHÉNANTROXYLÈNE-ACÉTYLACÉTIQUE

$$\text{Formules} \left\{ \begin{array}{ll} \text{Équiv.} \ldots & C^{40}H^{16}O^{8}. \\ \text{Atom.} \ldots & C^{20}H^{16}O^{4} = \begin{array}{l} C^{6}H^{4}.C \left\langle \begin{array}{l} CO.CH^{3} \\ CO.OC^{2}H^{5} \end{array} \right. \\ C^{6}H^{4}.CO \end{array} \end{array} \right.$$

Lorsqu'on chauffe à 100° un mélange de phénanthraquinon, d'éther acétyl-acétique et d'ammoniaque, on obtient un corps qui cristallise en aiguilles fusibles à 105° et qui prend naissance d'après l'équation suivante :

$$C^{26}H^{8}O^{4} + C^{12}H^{10}O^{6} = H^{2}O^{2} + C^{40}H^{16}O^{8}.$$

L'ammoniaque agit donc ici comme corps déshydratant. La potasse se comporte de la même manière.

Pour préparer ce dérivé, on chauffe légèrement un mélange de 100 p. de phénanthraquinon avec 90 p. d'éther acétyl-acétique et 150^{cc} d'une solution de potasse caustique au 1/6. La réaction se produit avec dégagement de chaleur. Le corps formé est soumis à l'ébullition avec l'eau, lavé à l'alcool et purifié par cristallisation dans la benzine (Japp et Streatfeild).

Il cristallise en aiguilles soyeuses qui fondent à 185° en se décomposant. Il est soluble dans l'alcool, l'acide acétique et surtout la benzine bouillante. La potasse le décompose et le brome paraît donner un produit d'addition renfermant $C^{40}H^{16}O^{8}.Br^{2}$.

En présence de l'acide iodhydrique et du phosphore amorphe, on obtient un produit de réduction, qu'on purifie par plusieurs cristallisations dans l'alcool. Il est alors sous forme d'aiguilles groupées, incolores, fusibles à 120°, ayant pour formule $C^{40}H^{16}O^{6}$, en atomes,

$$\begin{array}{l} C^{6}H^{4}.C \left\langle \begin{array}{l} CH:CH^{2} \\ CO.OC^{2}H^{5} \end{array} \right. \\ C^{6}H^{4}.CO \end{array}$$

En épuisant l'action réductrice, on obtient finalement un acide organique dont la nature n'est pas connue.

Le produit de la réduction, traité par la potasse caustique, est saponifié ; il fixe les éléments d'une molécule d'eau et se transforme en un acide bibasique, fusible à 295°, ayant pour formule $C^{36}H^{14}O^{8}$, en atomes,

$$\begin{array}{l} C^6H^4.CH:C \langle CH:CH^2 \\ C^6H^4.CO.OH \end{array}$$

Soumis à l'oxydation, ce corps ne fournit plus de phénanthraquinon, comme les corps précédents. Chauffé entre deux verres de montre, il donne un sublimé formé d'aiguilles incolores, fusibles à 213°, répondant à la formule $C^{28}H^{10}O^{2}$, en atomes :

$$C^{14}H^{10}O = \begin{array}{l} C^6H^4.CH^2 \\ C^6H^4.CO \end{array}$$

IV

ISOPHÉNANTHRAQUINON

Formules { Équiv. . . . $C^{28}H^{8}O^{4}$
{ Atom. . . . $C^{14}H^{8}O^{2}$.

Lorsqu'on oxyde le phénanthrène par l'acide chromique, en solution acétique, on obtient par cristallisation dans l'alcool du phénanthraquinon. Il reste dans les eaux mères un corps huileux, cristallisable, qu'on traite par l'éther pour enlever une petite quantité du corps précédent. Ce corps, qui a pour formule $C^{28}H^{10}O^{4}$, donne avec la limaille de zinc une petite quantité de phénanthrène. L'acide chromique, en solution acétique, le réduit vivement et le transforme en un isomère du phénanthraquinon, l'*isophénanthraquinon* de Limpricht et Hayduck.

L'isophénanthraquinon est encore mal connu. Il se dépose dans l'alcool en cristaux jaunes, grenus, fusibles à 156°, solubles dans l'alcool et dans les alcalis.

QUINONS $C^{30}H^{10}O^4$

I

MÉTHYLANTHRAQUINON

Formules { Équiv. . . . $C^{30}H^{10}O^4$.
{ Atom. . . . $C^{15}H^{10}O^2 = CH^3.C^6H^3(CO)^2.C^6H^4$.

L'oxydation du méthylanthracène par l'acide chromique fournit non le méthylanthraquinon, mais un *acide anthraquinon-carboxylique* $C^{30}H^8O^8$, et ce dernier, chauffé avec de la chaux sodée, engendre de l'anthraquinon (O. Fischer) :

$$C^{30}H^8O^8 = C^2O^4 + C^{28}H^8O^4.$$

Par contre, lorsqu'on chauffe une solution alcoolique de méthylanthracène avec de l'acide nitrique et qu'on enlève ensuite par concentration le tiers environ de l'alcool, une affusion d'eau fait apparaître en précipité jaune, qui est du méthylanthraquinon.

Purifié par sublimation, ce corps se présente sous forme de lamelles ou d'aiguilles jaunes entre-croisées, fusibles à 162-163°. Il est insoluble dans l'acide acétique et la benzine, soluble dans l'éther, le chloroforme, l'acétone et l'alcool bouillant, dernier dissolvant qui l'abandonne par le refroidissement en petites aiguilles jaunes (O. Fischer).

L'anthraquinon destiné à la fabrication de l'alizarine renferme souvent des proportions considérables d'un méthylanthraquinon différent de celui qui vient d'être décrit. L'alizarine produite est alors plus ou moins altérée. Rœmer a indiqué un mode de séparation fondé sur la solubilité de ce produit dans la benzine, l'anthraquinon étant peu soluble dans ce véhicule. On le désignera ici sous le nom de *méthylanthraquinon*-β, celui de Fischer étant le dérivé α.

L'isomère β après l'évaporation du dissolvant n'est pas encore pur. On le traite par un peu de benzine froide, qui enlève une matière résineuse, puis on le fait cristalliser successivement dans la benzine et dans l'alcool bouillants. Quand il est pur, il se dissout sans résidu dans l'alcool froid (Rœmer et Linck).

Le dérivé β est en aiguilles brillantes, jaunes, fusibles à 177°, solubles dans l'acide acétique et dans la benzine ; il cristallise très bien dans la nitrobenzine, qui l'abandonne en aiguilles brillantes, sublimables en aiguilles blanches. L'acide sulfurique le dissout avec une couleur rouge de sang, qui devient violette à chaud.

Dérivés du méthylanthraquinon.

Acide anthracène-carbonique.

Formules { Équiv. . . . $C^{30}H^{8}O^{8}$.
{ Atom . . . . $C^{15}H^{8}O^{4}$.

Le méthylanthraquinon a été transformé en *acide anthracène-carbonique* par Bœrnstein en opérant ainsi qu'il suit :

On dissout une partie du quinon dans 6 p. d'acide sulfurique concentré, on précipite par 1 p. d'eau et on ajoute peu à peu au magma formé 2,5 p. de permanganate de potassium finement pulvérisé, ce qui détermine une élévation de température. On chauffe avant la fin de l'opération à 110-120°, en agitant constamment; on lave à l'eau, on épuise la masse par de l'ammoniaque étendue, on chasse l'excès d'alcali par la chaleur et on filtre. On précipite l'acide, on le redissout dans l'ammoniaque et on ajoute à la liqueur, chauffée au bain-marie, de la poudre de zinc. On filtre, on précipite de nouveau par un acide et on purifie finalement le précipité par cristallisation dans l'alcool.

Ainsi préparé, l'acide anthracène-carbonique est sous forme de lamelles blanches, fusibles à 280°, solubles dans l'alcool avec une fluorescence bleue; les sels alcalins sont seuls solubles. Son éther éthylique fond à 134-135°.

Cet acide est d'ailleurs identique à celui qui a été obtenu par Liebermann et Bischof en distillant l'anthraquinon-sulfonate de potassium avec du ferro-cyanure de potassium.

Nitrométhylanthraquinon-β.

Formules { Équiv. . . . $C^{30}H^{9}(AzO^{4})O^{4}$.
{ Atom . . . . $C^{15}H^{9}(AzO^{2})O^{2} = C^{14}H^{6}O^{2}(CH^{3})(AzO^{2})$.

On ajoute une partie de salpêtre à 2 p. de méthylanthraquinon-β, dissous dans 6 à 7 p. d'acide sulfurique concentré. Le dérivé nitré commence à se déposer au bout de quelques instants. Après 24 heures, on étend d'eau, on lave le précipité, on l'épuise par l'alcool bouillant et on le fait cristalliser dans l'acide acétique.

Il fond à 269-270° et se sublime en aiguilles à peine colorées. Il est peu soluble dans l'alcool, l'éther, le chloroforme, l'acide acétique ; ce dernier l'abandonne en aiguilles brillantes, d'un jaune clair. Il est assez soluble dans le xylène, la nitrobenzine, l'aniline.

La potasse est sans action sur lui. L'acide sulfurique concentré le dissout avec une coloration jaune orange, qui passe au brun sous l'influence de la chaleur; l'eau précipite alors de la solution un produit pourpre, que les alcalis dissolvent en prenant une belle teinte bleu violet.

Amidométhylanthraquinon-β.

Formules { Équiv. . . . $C^{30}H^{9}(AzH^{2})O^{4}$.
{ Atom. . . . $C^{15}H^{9}(AzH^{2})O^{2} = C^{14}H^{6}O^{2}(CH^{3})(AzH^{2})$.

On l'obtient en traitant le produit précédent par une solution potassique étendue d'oxyde stanneux, ajoutée peu à peu ; on achève la réaction en portant le liquide à l'ébullition. Le produit doit être entièrement soluble dans l'acide chlorhydrique.

Il cristallise dans l'alcool en aiguilles rouges, fusibles à 202° ; on l'obtient encore sous le même aspect en le dissolvant à l'ébullition dans de l'acide chlorhydrique étendu d'eau.

Il est insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool et dans l'éther, sublimable en longues aiguilles rouges.

La potasse bouillante est sans action sur lui.

Le chlorhydrate cristallise dans l'acide chlorhydrique concentré en lamelles blanches, décomposables par l'eau.

L'acétylamidoanthraquinon, en atomes,

$$C^{14}H^{6}(CH^{3})O^{2}.AzH.C^{2}H^{3}O,$$

cristallise dans l'alcool en petites aiguilles rouge clair, fusibles à 176-177°, insolubles dans l'acide chlorhydrique froid, qui les saponifie cependant à chaud.

Oxyméthylanthraquinon-β.

Formules { Équiv. . . . $C^{30}H^{10}O^{6}$.
{ Atom. . . . $C^{15}H^{10}O^{3} = C^{14}H^{6}(CH^{3})O^{2}.OH$.

On dissout le dérivé amidé dans l'acide sulfurique concentré et on étend d'eau, jusqu'à ce que le sulfate commence à se décomposer, ce qui s'observe au moment où la solution vire au rouge. Après refroidissement, on ajoute du nitrite alcalin, jusqu'à ce que les flocons qui se précipitent soient d'un jaune clair ; on étend d'eau et l'on fait bouillir.

L'oxyméthylanthraquinon se sépare en flocons cristallisés d'un jaune brun ; on redissout le tout dans la potasse étendue et bouillante, ce qui fournit un soluté pourpre, qu'on précipite de nouveau par l'acide chlorhydrique ; on purifie par une nouvelle cristallisation dans l'alcool.

Il fond alors à 177-178° et se sublime en lamelles allongées, jaunes, fusibles un peu au-dessus de 180°. Il est à peine soluble dans l'eau, un peu mieux dans l'alcool, facilement dans l'éther et dans la benzine. La solution potassique le dissout difficilement à froid, assez facilement à chaud. Il est insoluble dans l'ammoniaque et dans l'alun.

La fusion avec la potasse ne fournit qu'une petite quantité d'une matière colorante qui ressemble à l'alizarine.

La baryte et l'eau de chaux donnent à l'ébullition des laques rouges tout à fait insolubles.

Ses caractères le rapprochent davantage de l'érythroxyanthraquinon que de l'oxyanthraquinon, ce qui semble indiquer que son groupe hydroxyle occupe une position *ortho*.

L'*acétyloxyanthraquinon* cristallise dans l'alcool en lamelles allongées, brillantes, fusibles à 177°, comme la plupart des corps précédents (Rœmer et Linck).

Voici maintenant quelques-uns des dérivés du méthylanthraquinon de O. Fischer.

Dibrométhylanthraquinon.

Formules { Équiv. . . . $C^{30}H^{8}Br^{2}O^{4}$.
Atom. . . . $C^{15}H^{8}Br^{2}O^{2}$.

Suivant Fischer, lorsqu'on chauffe au bain-marie une solution sulfocarbonique de méthylanthraquinon avec du brome, on obtient un dérivé bromé que la potasse caustique, vers 180-200°, transforme en une matière colorante analogue à l'alizarine.

Liebermann et Seidler ont préparé un dérivé dibromé en prenant pour point de départ le méthylanthracène, $C^{30}H^{12}$: on transforme directement ce carbure en $C^{30}H^{10}Br^{2}$, dernier corps que l'on oxyde à son tour par l'acide nitrique.

Le méthylanthraquinon dibromé est un corps cristallisable, peu soluble dans la plupart des dissolvants.

Acide méthylanthraquinon-disulfonique.

Formules { Équiv. . . . $C^{30}H^{10}O^{4}(S^{2}O^{6})^{2}$.
Atom. . . . $C^{15}H^{8}(SO^{3}H)^{2}O^{2}$.

On chauffe le méthylanthraquinon pendant quelques heures, à 250-270°, avec 5 à 6 fois son poids d'acide sulfurique fumant, on étend d'eau, on neutralise par le carbonate de baryum ou de calcium, et on filtre bouillant. Le liquide filtré est traité par le carbonate de potassium pour décomposer le sel barytique ou calcique, ce qui fournit le sel de potassium correspondant.

En fondant ce sel à 200° avec de la potasse caustique en excès, il se produit une matière colorante, la méthylalizarine :

$$C^{30}H^{10}O^{4}.S^{4}O^{12} + LKHO^{2} + S^{2}K^{2}O^{0} + 2H^{2}O^{2} + C^{30}H^{8}K^{2}O^{8}.$$

On achève la purification comme pour l'alizarine.

OXYMÉTHYLANTHRAQUINON

Formules { Équiv. . . . $C^{30}H^{10}O^{6}$.
{ Atom. . . . $C^{15}H^{10}O^{3} = C^{6}H^{4}.(CO)^{2}.C^{6}H^{2}(CH^{3}).OH$.

$$[CH^{3} : OH = 2 : 3]$$

Pour le préparer, on chauffe lentement, pendant 2 jours, un mélange de 2 p. d'ortho-crésol, 3 p. d'anhydride phtalique et 100 p. d'acide sulfurique. Le produit, précipité par l'eau, est repris par l'éther, qui abandonne un résidu qu'on purifie ainsi qu'il suit : on le dissout dans la soude, on le précipite par l'acide chlorhydrique, on le fait cristalliser dans l'alcool et on le sublime :

$$C^{16}H^{4}O^{6} + C^{14}H^{8}O^{2} = H^{2}O^{2} + C^{30}H^{10}O^{6}.$$

Il cristallise en lamelles jaune d'or, solubles dans les eaux de baryte et de chaux avec une couleur rouge brun ; il est également soluble dans l'alcool, l'éther, l'acide acétique, les alcalis. Il fond à 260°, mais en le décomposant partiellement.

Le *bromométhyloxyanthraquinon*, $C^{30}H^{9}BrO^{6}$, a été préparé par Fraude en chauffant pendant 5 heures, à 150°, 4 p. de dibromo-o-crésophtaléine, $C^{16}H^{36}Br^{2}O^{8}$, avec autant d'anhydride phtalique et 200 p. d'acide sulfurique. Il cristallise en aiguilles jaunes, fusibles à 205°, que la potasse fondante transforme en méthylalizarine. One lui a attribué la formule atomique suivante :

$$C^{15}H^{9}BrO^{3} = C^{6}H^{4}(CO)^{2}.C^{6}HBr(CH^{3})OH.$$
$$[CH^{3} : OH : Br = 2 : 3 : 4]$$

DIOXYMÉTHYLANTHRAQUINON

Formule { Équiv. . . . $C^{30}H^{10}O^{8}$.
{ Atom. . . . $C^{15}H^{10}O^{4}$.

On connaît trois isomères répondant à cette formule : la méthylalizarine, la méthylquinizarine et l'acide chrysophanique.

I

Méthylalizarine.

Formules { Équiv. . . . $C^{28}H^{7}(C^{2}H^{3})O^{8}$.
Atom. . . . $C^{15}H^{10}O^{4} = C^{6}H^{4}(CO)^{2}.C^{6}H(CH^{3})(OH)^{2}$.
[CH^{3} : OH : OH = 2 : 3 : 4]

Obtenue par Fischer, comme il a été dit ci-dessus, en attaquant par la potasse caustique l'acide méthylanthraquinon-disulfonique. Elle prend encore naissance lorsqu'on traite de la même manière l'oxyméthylanthraquinon ou son dérivé monobromé.

Elle est en cristaux rouges, fusibles à 250-252°, sublimables au delà de 300°. Elle est soluble dans l'alcool et dans l'éther, dans les alcalis avec une couleur bleu violet. Elle donne avec la chaux et la baryte des précipités bleus.

Elle colore les mordants de fer et d'alumine à la manière de l'alizarine, et son spectre d'absorption est très analogue à celui de cette dernière (O. Fischer).

II

Méthylquinizarine.

Formules { Équiv. . . . $C^{30}H^{10}O^{8}$.
Atom. . . . $C^{6}H^{4}(CO)^{2}.C^{6}H(CH^{3})(OH)^{2}$.
[OH : CH^{3} : OH = 1 : 2 : 4]

Cet isomère a été obtenu par Nietzki en chauffant à 130-150°, pendant deux ou trois heures, un mélange équimoléculaire d'hydrotoluquinon et d'anhydride phtalique avec 8 à 10 p. d'acide sulfurique concentré. En ajoutant de l'eau, on précipite un corps que l'on fait bouillir avec de l'eau et que l'on purifie par cristallisation dans la benzine.

Elle se présente sous forme d'une masse cristalline, d'un brun rouge, fusible à 160°, sublimable, avec décomposition partielle, en aiguilles lanugineuses, dont la couleur rappelle celle du cinabre. Elle est soluble dans l'alcool, l'éther, la benzine, l'acide acétique cristallisable; ses dissolutions sont fortement fluorescentes.

Distillée avec de la poudre de zinc, elle donne du méthylanthracène.

Bouillie avec de l'anhydride acétique, elle engendre un *dérivé diacétylé* $C^{30}H^{6}O^{4}(C^{4}H^{4}O^{4})^{2}$, fusible à 185° cristallisable en aiguilles étoilées d'un jaune clair.

En partant de la constitution atomique admise pour l'anthracène et en s'appuyant sur ce fait que, suivant Baeyer et Caro, les groupes (CO) de l'anthraquinon

occupent les positions 1 : 2 dans les noyaux benzéniques. Nietzky a proposé pour le méthylanthracène et pour la méthylquinizarine les deux schéma suivants :

```
              H                                   OH
              C                                   C
            /   \\                              /    \\
      ,CH—C       C—CH³                  ,CH.C       C—CH³
C⁶H⁴<     ||      |              C⁶H⁴<     ||       |
      `CH—C       C—H                    `CH.C       C.H
            \\   /                              \\   /
              C                                   C
              H                                   OH
```

Méthylanthracène. Méthylquinizarine.

III

Acide chrysophanique.

Formules { Equiv. . . . $C^{30}H^{10}O^{8}$.
{ Atom. . . . $C^{14}H^{5}(CH^{3})(OH)^{2}O^{2}$.

Syn.: *Acide rhubarbarique.* — *Rhubarbarine.* — ***Jaune de rhubarbe.*** — *Rhéine.* — *Acide rhéique.* — *Rheumine.* — *Raponticine.* — *Rumicine.* — ***Lapathine.***

Ce corps, qui a été décrit à l'état impur par Herberger, Dulk et Brandes, constitue la matière colorante jaune de la rhubarbe et du lichen des murailles (*Parmélia parietina*). Il existe dans divers produits végétaux, notamment dans le séné (Batka, Bourgoin). La poudre de *Goa* ou d'*Araroba* est une source abondante d'acide chrysophanique (Attfield), mais ce dernier n'en constitue pas le principe immédiat, car il est le produit d'oxydation de la *chrysarobine* (Liebermann et Seidler).

Pour extraire l'acide chrysophanique du lichen des murailles, on dessèche ce lichen et on le fait digérer à froid dans une solution alcaline de potasse ou d'ammoniaque, on filtre et on précipite par l'acide acétique. On obtient ainsi des flocons jaunes, volumineux, qu'on lave à l'eau et qu'on fait dissoudre dans la potasse alcoolique; on précipite par l'acide chlorhydrique; on reprend le précipité, lavé et séché, par une petite quantité d'alcool bouillant : l'acide se dépose à l'état cristallisé.

Dulk traite la rhubarbe par l'ammoniaque caustique et fait digérer l'extrait avec du carbonate de baryum, précipite le baryte par l'acide hydrofluosilicique, évapore à siccité, reprend par l'ammoniaque et l'alcool. On évapore de nouveau et on reprend par l'ammoniaque diluée; on précipite par le sous-acétate de plomb, on décompose par l'hydrogène sulfuré le sel plombique délayé dans l'alcool, puis on fait cristalliser dans l'alcool.

Schlossberger et Doepping conseillent d'épuiser la poudre de rhubarbe dans un appareil à déplacement avec de l'alcool à 80°, d'évaporer la teinture, de dissoudre le résidu dans une petite quantité d'alcool, et d'ajouter de l'éther au liquide filtré, tant qu'il se produit un précipité, de manière à éliminer les matières résineuses,

tandis que l'acide chrysophanique reste dans la liqueur ethérée. On concentre celle-ci par évaporation et on purifie le dépôt par de nouvelles cristallisations dans l'alcool absolu bouillant.

De la Rue et Müller évaporent la teinture de rhubarbe et traitent l'extrait alcoolique par la benzine. Le rendement est de 2,6 pour 100 environ.

Liebermann et Seidler arrosent la chrysarobine avec une grande quantité de lessive de potasse étendue, insufflent un courant d'air, en agitant continuellement, jusqu'à dissolution complète et coloration de la solution en bleu intense. On précipite alors par un acide, on lave et on sèche ; on épuise enfin dans un appareil à déplacement par de la ligroïne chaude, qui abandonne l'acide chrysophanique par le refroidissement en belles lamelles jaunes.

Suivant Rochleder, l'acide chrysophanique, retiré de la rhubarbe, renferme ordinairement une notable quantité d'émodine. On l'en débarrasse par ébullition avec une solution de carbonate de soude et cristallisation dans l'alcool à 90°. L'acide chrysophanique cristallise dans l'alcool ordinaire, l'alcool éthylique, l'acide acétique, en agrégats mousseux ; dans la benzine, en prismes clinorhombiques, rappelant l'iodure de plomb. Il fond à 162°. La couleur de ces cristaux varie du jaune pâle à l'orangé foncé, suivant leur volume. Il se dissout dans 224 p. d'alcool à 80° bouillant, dans 1125 p. d'alcool à 30 pour 100. L'acide sulfurique le dissout avec une coloration rouge.

Il jouit de propriétés acides peu prononcées ; aussi se dissout-il dans les alcalis, dans les carbonates alcalins, mais sans déplacer l'acide carbonique. La solution potassique, qui est d'un beau pourpre, laisse déposer peu à peu un précipité floconneux ; par l'addition de glucose, la solution est décolorée et le précipité finit par se dissoudre (de la Rue et H. Müller).

Chauffé à 195° avec une lessive alcaline concentrée, il se transforme en une matière colorante, probablement isomérique avec la purpurine. Cette substance est plus soluble dans l'alcool que son générateur et se sépare sous forme d'une poudre cristalline, d'un rouge foncé, dont la solution alcaline est un peu plus violacée que celle de l'alizarine. Elle teint les mordants d'alumine en rouge grenat ; ceux de fer, en un bleu vert très rabattu. Ces couleurs résistent bien à l'eau de savon (Rosenstiehl).

Chauffé avec de la limaille de zinc, l'acide chrysophanique fournit du méthylanthracène.

Les sels de baryum et de plomb sont insolubles et décomposables par l'acide carbonique.

Le brome l'attaque en produisant deux dérivés, difficiles à séparer, notamment un dérivé tétrabromé, $C^{30}H^6Br^4O^8$ (Skraup).

L'acide chromique est sans action, même à l'ébullition.

Avec l'acide iodhydrique, en présence du phosphore, il se produit des matières cristallines, qui présentent beaucoup d'analogies avec le chrysarobine (Liebermann et Seidler).

Le *diacétate* ou *acide diacétylchrysophanique*, $C^{30}H^6O^4(C^4H^4O^4)^2$, en atomes

$$C^{19}H^{14}O^6 = C^{15}H^8(C^2H^3O)^2O^4,$$

se prépare en faisant bouillir l'acide chrysophanique avec de l'anhydride acétique

et de l'acétate de sodium. L'excès d'anhydride est enlevé par la distillation ; le résidu est lavé à l'eau et cristallisé dans l'acide acétique.

Il se dépose en lamelles jaunâtres, fusibles à 202-204° (Liebermann), très peu solubles dans l'éther (Pilz), très solubles dans l'acide acétique (Liebermann et Seidler).

Le *dibenzoate*, $C^{58}H^{18}O^{12}$, en atomes,

$$C^{29}H^{18}O^{6} = C^{15}H^{8}(C^{7}H^{5}O)^{2}O^{4},$$

cristallise dans l'alcool ou dans la benzine en longs prismes à 6 pans, fusibles vers 200°, peu solubles dans la benzine (Warren, H. Müller).

L'*acide tétranitrochrysophanique*, $C^{30}H^{6}(AzO^{4})^{4}O^{8}$, a été obtenu par Warren de la Rue et H. Müller en traitant l'acide chrysophanique par l'acide nitrique fumant. Il a été identifié par ces savants avec l'acide chrysammique de l'aloès. Mais les recherches de Liebermann et Giesel ont démontré qu'il représente l'homologue supérieur de l'acide chrysammique.

Pour le préparer, on dissout l'acide chrysophanique dans l'acide nitrique fumant ; on abandonne la solution à elle-même pendant vingt-quatre heures ; on ajoute de l'eau ; on lave le précipité à l'eau chaude et on le fait cristalliser dans l'acide acétique.

Il est en paillettes jaunes ou en aiguilles à peine solubles dans l'eau froide, un peu mieux dans l'eau bouillante, décomposables par fusion. C'est un acide très énergique, dont les sels sont difficilement attaqués par l'acide acétique bouillant et même par l'acide chlorhydrique étendu.

Le *sel de potassium*, $C^{30}H^{4}K^{2}Az^{4}O^{24} + 4H^{2}O^{2}$, est très soluble dans l'eau, peu soluble dans un excès de carbonate de potassium. Il cristallise dans l'eau en longues aiguilles rouges, déliées, dépourvues d'éclat métallique.

Le *sel de calcium* s'obtient par digestion avec une solution d'acétate de calcium. Il cristallise dans l'alcool aqueux en aiguilles rouges, moins solubles que les précédentes.

Le *sel de magnésium* est une poudre rouge cristalline, peu soluble dans l'eau (Liebermann et Giesel).

L'*acide amidochrysophanique*, $C^{30}H^{11}AzO^{6}$, en atomes,

$$C^{15}H^{11}AzO^{5} = CH^{3}.C^{14}H^{5}(OH)(AzH^{2})O^{2},$$

a été obtenu par Liebermann en chauffant en tubes scellés, vers 200°, l'acide chrysophanique avec de l'ammoniaque. Le contenu des tubes, plus ou moins charbonné, est filtré et précipité par l'acide chlorhydrique ; on purifie le précipité par dissolution dans l'alcool acidulée par l'acide chlorhydrique, précipitation par l'eau et traitement par l'eau de baryte. Le sel barytique soluble, séparé du chrysophanate insoluble, fournit l'acide libre par l'addition d'acide chlorhydrique. On le purifie par cristallisation dans l'alcool.

Il cristallise en lamelles confuses, d'un brun jaunâtre, dédoublables en leurs générateurs par les alcalis étendus et les acides bouillants.

Dans le traitement qui vient d'être décrit, si on omet le traitement par l'acide chlorhydrique chaud, qui détruit une partie de l'amide, celui-ci retient une combinaison ammoniacale qui paraît avoir pour formule $C^{30}H^{9}(AzH^{2})O^{6} + AzH^{3}$, analogue

aux combinaisons semblables qui existent pour l'alizarinimide, l'amide de la purpuroxanthine, l'imide chrysophanique et la chrysamide.

L'acide diamidochrysophanique (chrysophanimide-ammoniaque), $C^{30}H^{12}Az^2O^4$, en atomes,

$$C^{15}H^{12}Az^2O^2 = C^{14}H^5(CH^3)O^2(AzH).AzH^3,$$

se forme par l'action de l'ammoniaque aqueuse, non en excès, sur l'acide chrysophanique, à la température de 150° :

$$C^{30}H^{10}O^8 + 2AzH^3 = 2H^2O^2 + C^{30}H^{12}Az^2O^4.$$

Il se dépose en aiguilles à éclat métallique, qu'on lave à l'ammoniaque très étendue, puis à l'acide chlorhydrique. On le dissout ensuite dans l'eau de baryte froide et on précipite par un acide. On obtient ainsi des flocons jaunes qui, après des lavages à l'eau, deviennent d'un rouge vermillon intense.

L'imide elle-même n'a pas été isolée, en raison de la facilité avec laquelle elle se transforme en amide, puis en acide chrysophanique.

L'*acétylimide-chrysophanique*, $C^{34}H^{11}AzH^6$, en atomes,

$$C^{17}H^{11}AzO^5 = C^{14}H^5(CH^3)O^2.(Az.C^2H^3O),$$

se prépare en faisant bouillir la combinaison précédente avec l'anhydride acétique :

$$C^{30}H^{12}Az^2O^4 + C^8H^6O^6 = C^4H^3(AzH^4)O^4 + C^{34}H^{11}AzO^6.$$

Il est sous forme d'une poudre d'un vert foncé, qu'on purifie par des lavages au chloroforme. Après dessiccation, il constitue une poudre violette, à éclat métallique, peu soluble.

La soude caustique ne l'attaque pas. L'acide sulfurique concentré le dissout et le transforme à chaud en acide chrysophanique ; l'acide nitrique agit de la même manière.

L'anhydride isobutylique dissout à l'ébullition l'acide diamidochrysophanique, et donne naissance à une combinaison analogue à l'acétylimide (Liebermann et Troschke).

Chrysarobine.

Formules { Équiv. . . . $C^{60}H^{26}O^{14}$.
Atom. . . . $C^{30}H^{26}O^7 = O\left[CH \left\langle \begin{matrix} C^6H^3(CH^3.OH) \\ C^6H^2(OH) \end{matrix} \right\rangle CH.OH\right]$

Elle existe dans la poudre de *Goa*, dite d'*Araroba* ou de *Bahia*, moelle de l'*araroba* (Légumineuses) employée comme médicament dans les maladies parasitaires.

Pour l'extraire, on épuise la poudre par la benzine bouillante, qui laisse de côté environ 17 pour 100 de matières cellulosiques. Par le refroidissement, la benzine

abandonne les trois quarts de la matière épuisée, sous forme d'une poudre cristalline, d'un jaune pâle; le reste, mais moins pur, s'obtient par évaporation.

Purifiée par plusieurs cristallisations dans l'acide acétique, elle est en lames jaunes, insolubles dans l'eau et dans l'ammoniaque, solubles dans les alcalis, avec une coloration jaune, accompagnée d'une fluorescence verte.

Distillée avec de la poudre de zinc, elle donne du méthylanthracène en abondance.

Dissoute dans la potasse et traitée par un courant d'air, elle s'oxyde et se transforme intégralement en acide chrysophanique :

$$C^{60}H^{26}O^{14} + 4O^{2} = 2C^{30}H^{10}O^{8} + 3H^{2}O^{2}.$$

L'acide nitrique bouillant la convertit en acide tétranitrochrysophanique.

Elle se distingue de l'acide chrysophanique par les caractères suivants :

L'acide sulfurique la dissout avec une coloration jaune et non rouge; par fusion avec la potasse, elle fournit une masse brune et non bleue; enfin, sa dissolution dans la potasse concentrée présente une fluorescence jaune verdâtre, qui disparaît à l'air, par suite de la formation d'acide chrysophanique.

L'*acétylchrysarobine*, $C^{60}H^{18}O^{6}(C^{4}H^{4}O^{4})^{4}$, en atomes,

$$C^{38}H^{34}O^{11} = C^{30}H^{22}(C^{2}H^{3}O)^{4}O^{7},$$

prend naissance lorsqu'on fait bouillir la chrysarobine avec de l'anhydride acétique et de l'acétate de sodium.

Elle cristallise en prismes jaunâtres, fusibles à 228-230°, facilement solubles dans l'alcool, auquel elles communiquent une belle fluorescence bleue.

L'acide chromique la convertit rapidement en acide diacétylchrysophanique (Liebermann et Seidler).

TRIOXYMÉTHYLANTHRAQUINON.

Formules { Equiv. . . . $C^{30}H^{10}O^{10}$.
Atom. . . . $C^{15}H^{10}O^{5} = C^{14}H^{4}(CH^{3})(OH)^{3}O^{2}$.

Syn. : *Emodine.*

L'émodine est une substance cristalline qui a été retirée de la rhubarbe au moyen de la benzine, en même temps que l'acide chrysophanique, par Warren de la Rue et H. Müller. Elle constitue le triméthylanthraquinon, d'après Liebermann et Waldstein.

L'acide chrysophanique brut, tel qu'on le retire de la rhubarbe, est traité par un peu de benzine : l'émodine reste indissoute. On la purifie par cristallisation dans l'alcool ou dans l'acide acétique glacial.

On peut aussi effectuer la séparation à l'aide d'une solution bouillante de carbonate de soude, dans laquelle l'émodine se dissout de préférence; on traite ensuite par l'acide chlorhydrique, qui précipite des flocons jaunes, qu'on fait cristalliser dans l'alcool.

Le trioxyméthylanthraquinon cristallise en aiguilles clinorhombiques, brillantes, d'un rouge orangé, sublimables, fusibles à 250°. Il est soluble dans l'alcool, l'acide acétique, dans l'ammoniaque et les alcalis avec une couleur rouge. Il donne avec le baryte et la chaux des laques rouges.

Chauffé avec la poudre de zinc, il engendre du méthylanthracène.

Avec l'anhydride acétique, à chaud, il fournit deux dérivés, suivant la température à laquelle on opère :

1° *Un monoacétate*, $C^{30}H^{8}O^{8}(C^{4}H^{4}O^{4})$, en atomes,

$$C^{17}H^{12}O^{6} = C^{15}H^{7}(C^{2}H^{3}O)O^{5},$$

qui se forme à 150-160°. Il est en lamelles jaunes, fusibles à 180°;

2° *Un triacétate*, $C^{30}H^{4}O^{4}(C^{4}H^{4}O^{4})^{3}$, qui prend naissance lorsqu'on porte la température à 175°.

Il cristallise en aiguilles d'un vert pâle, fusibles à 190° (Liebermann).

II

ISOMÉTHYLANTHRAQUINON

Formules { Équiv. $C^{30}H^{10}O^{4}$.
Atom. $C^{15}H^{10}O^{2}$.

Syn. : *O-Méthylantnraquinon*.

On l'a rencontré, comme produit secondaire, dans la fabrication de l'alizarine artificielle.

Il cristallise dans l'alcool en fines aiguilles, fusibles à 179-180°, sublimables en petites aiguilles incolores fondant à 177-178° (Zincke et Wachendorf).

III

MÉTHANTHRAQUINON

Formules { Équiv. . . . $C^{30}H^{10}O^{4}$.
Atom. . . . $C^{15}H^{10}O^{2}$.

Lorsqu'on distille l'acide podocarpique, $C^{34}H^{22}O^{6}$, avec la poudre de zinc, on obtient un hydrocarbure, $C^{30}H^{12}$, le *méthanthracène*. Ce corps, qui est fluorescent, fusible à 117°, bout au delà de 360°. Traité par l'acide chromique, en solution acétique, il se transforme en un quinon orangé, fusible à 187°, insoluble dans l'eau, peu soluble dans l'éther, plus facilement dans l'alcool [1].

1. Oudemans, *Sur l'acide podocarpique*, *Soc. Ch.*, t. XXI, p. 82.

QUINONS $C^{32}H^{12}O^{4}$.

DIMÉTHYLANTHRAQUINON

Formules { Équiv. . . . $C^{32}H^{12}O^{4}$.
Atom. . . . $C^{16}H^{12}O^{2} = C^{14}H^{6}(CH^{3})O^{2}$.

Il a été préparé par Zincke et Wachendorf en oxydant le diméthylanthracène $C^{32}H^{14}$.

Par l'action prolongée à chaud de l'acide chromique, en solution acétique, ce carbure donne naissance à du diméthylanthraquinon :

$$C^{32}H^{14} + 3O^{2} = H^{2}O^{2} + C^{32}H^{12}O^{4}.$$

Il se forme en même temps de l'acide méthylanthraquinon-carbonique et de l'acide anthraquinon-dicarbonique.

Le diméthylanthraquinon se dissout à chaud dans l'alcool étendu. Il se dépose de cette solution sous forme de petites aiguilles d'un jaune clair, fusibles à 155°. Il est assez soluble dans l'alcool, l'éther, la benzine, l'acide acétique cristallisable, la ligroïne chaude.

Chauflé avec la poudre de zinc, en présence des alcalis, il se comporte comme l'anthraquinon.

CHAPITRE VII

OXYANTHRAQUINONS

La théorie fait prévoir l'existence de deux monoxyanthraquinons, de dix dioxyanthraquinons et d'un grand nombre de polyoxyanthraquinons.

Actuellement, on ne connaît pas moins d'une vingtaine d'oxyanthraquinons, qui se répartissent de la façon suivante :

Deux monoxyanthraquinons;
Dix dioxyanthraquinons;
Six trioxyanthraquinons;
Trois tétraoxyanthraquinons;
Un hexaoxyanthraquinon.

Les dioxyanthraquinons, isomériques avec l'alizarine, se distinguent de cette dernière par l'absence de tout pouvoir tinctorial, alors que les dérivés trioxydés se comportent comme l'alizarine.

Voici la liste des oxyanthraquinons actuellement connus :

1° *Monodérivés.* — Oxyanthraquinon. — Erythroxyanthraquinon.

2° *Didérivés.* — Alizarine. — Quinizarine. — Xanthopurpurine. — Métabenzdioxyanthraquinon. — Anthrarufine. — Isoalizarine. — Acides anthraflavique, isoanthraflavique et frangulique. — Chrysazine.

3° *Tridérivés.* — Purpurine. — Isopurpurine. — Flavopurpurine. — Oxychrysazine. — Anthragallol.

4° *Tétradérivés.* — Rufiopine. — Anthrachrysone. — Oxypurpurine.

5° *Hexadérivé.* — Acide rufigallique.

L'isomérie et même l'individualité chimique de quelques-uns de ces corps n'ont pas toujours été démontrées avec toute la rigueur désirable ; aussi, une étude plus approfondie de quelques-uns de ces dérivés est-elle nécessaire pour fixer définitivement la science sur l'isomérie ou l'identité de plusieurs de ces produits.

I

MONOXYANTHRAQUINONS

Formules { Équiv. . . . . $C^{28}H^8O^6$
Atom. . . . . $C^{14}H^8O^3 = C^6H^4(CO)^2C^6H^3(OH)$.

1°

ORTHO-OXYANTHRAQUINON.

Syn. : *Erythroxyanthraquinon.*

Ce dérivé prend naissance dans plusieurs circonstances :

1° Lorsqu'on chauffe un mélange de phénol et d'acide phtalique avec de l'acide sulfurique (Baeyer et Caro) :

$$C^{16}H^4O^6 + C^{12}H^6O^2 = H^2O^2 + C^{28}H^8O^6.$$

Dans cette synthèse, il se forme simultanément du *m*-oxyanthraquinon.

2° En oxydant l'oxyhydroanthranol par le peroxyde de manganèse et l'acide sulfurique (Liebermann, Giesel) :

$$C^{28}H^{12}O^4 + 3O^2 = 2H^2O^2 + C^{28}H^8O^6.$$

3° Dans l'attaque de l'o-diamidoanthraquinon et de l'amido-*m*-oxyanthraquinon par l'éther éthylnitreux (Perger).

4° En chauffant à 160° le β-bromanthraquinon avec de la potasse (Pechmann).

Sa présence a été signalée par Glaser et Caro dans les produits secondaires de la fabrication de l'alizarine artificielle. D'ailleurs, il se forme, comme produit transitoire, dans la première phase de l'action de la potasse caustique sur l'acide anthraquinon-monosulfonique :

$$C^{28}H^8O^4S^2O^6 + 2KHO^2 = S^2K^2O^6 + H^2O^2 + C^{28}H^8O^6.$$

Il cristallise en aiguilles d'un rouge orange, sublimables, fusibles à 190° (Pechmann). Il est soluble dans l'alcool, l'éther, la lessive de soude, fort peu dans l'ammoniaque et les carbonates alcalins. Il forme avec la baryte une combinaison insoluble, décomposable par l'acide carbonique.

La potasse en fusion le transforme en alizarine :

$$C^{28}H^8O^6 + 2KHO^2 = C^{28}H^6K^2O^8 + H^2O^2 + H^2.$$

L'acide nitrique l'oxyde avec formation d'acide phtalique.

2°

MÉTA-OXYANTHRAQUINON

Il prend naissance lorsqu'on traite par la potasse l'acide anthraquinon-monosulfonique ou le *m*-bromanthraquinon (Graebe, Liebermann).

On l'obtient encore en attaquant par l'acide azoteux l'α-diamidoanthraquinon (Bœttger, Petersen) ou le *m*-amidoanthraquinon (Perger). On a vu plus haut qu'on l'obtient synthétiquement, en même temps que son isomère, par l'acide sulfurique sur un mélange de phénol et d'acide phtalique. Enfin, il prend encore naissance lorsqu'on traite l'alizarinimide par l'éther nitreux (Liebermann), ou l'alizarine par une solution alcaline de chlorure d'étain (Liebermann, Fischer).

Pour le préparer, on chauffe à 160°, pendant 3 ou 4 heures, 1 p. du sel de soude de l'acide anthraquinon-sulfonique avec 5 p. d'une lessive de soude à 20 pour 100. On fait bouillir avec de l'acide chlorhydrique et on traite le précipité formé par la baryte, afin de séparer l'alizarine.

La solution barytique froide est précipitée par l'acide chlorhydrique et on fait cristalliser le précipité dans l'alcool.

Il cristallise en aiguilles ou en lamelles fusibles à 302° (Liebermann), à 323° (Claus), à peine solubles dans l'eau, assez solubles dans l'alcool et dans l'éther.

L'acide nitrique le transforme en acide phtalique. Chauffé au rouge avec de la limaille de zinc, il donne de l'anthracène.

Il est soluble dans l'ammoniaque et fournit avec la baryte un sel soluble, ce qui le différencie et permet de le séparer de son isomère.

Attaqué à chaud par l'acide iodhydrique et le phosphore, il fournit de l'anthrol, $C^{28}H^{10}O^2$, avec un peu d'hexahydrure d'anthracène $C^{28}H^{16}$.

Le *sel de baryum*, desséché à 130°, a pour formule $C^{28}H^7BaO^6$. On le prépare en dissolvant le *m*-oxyanthraquinon dans l'eau de baryte. Il est en cristaux rouges, très solubles dans l'eau, décomposables par l'acide carbonique.

L'*acétate* $C^{32}H^{10}O^8 = C^{28}H^6O^4(C^4H^4O^4)$; en atomes,

$$C^{16}H^{10}O^4 = C^{14}H^7(C^2H^3O)O^3$$

cristallise dans l'alcool en aiguilles jaunes, fusibles à 158-159° (Liebermann).

Dérivés des monoxyanthraquinons.

Dibromoxyanthraquinon.

Formules { Équiv. . . . . $C^{28}H^{6}Br^{2}O^{6}$.
Atom. . . . . $C^{14}H^{6}Br^{2}O^{3} = C^{6}H^{4}(CO)^{2}C^{6}HBr^{2}(OH)$.
[Br : OH : Br = 1 : 2 : 3]

Ce dérivé a été obtenu par Baeyer en chauffant pendant 7 à 8 heures, à 150°, 1 p. de phénolphtaléine tétrabromée $C^{40}H^{10}Br^{4}O^{8}$ avec 20 p. d'acide sulfurique :

$$C^{40}H^{10}Br^{4}O^{8} = C^{12}H^{4}Br^{2}O^{2} + C^{28}H^{6}Br^{2}O^{6};$$

on précipite par l'eau et on fait cristalliser le précipité dans l'alcool.

Il cristallise en aiguilles d'un jaune rougeâtre, fusibles à 207-208°. Il est peu soluble dans l'alcool, auquel il communique une teinte rougeâtre; il se dissout dans les alcalis avec une couleur rouge brun clair. Cette solution donne un précipité rouge brun par le chlorure de baryum.

Son dérivé acétylé cristallise en aiguilles jaune d'or, sublimables, fusibles à 189-190°.

Chauffé à 200° avec de la potasse caustique, le dibromoxyanthraquinon se transforme en alizarine, dont le dérivé acétylé cristallise en aiguilles jaunes, fusibles à 182°. La diacétylalizarine fond à 179-183°.

Dinitrooxyanthraquinon.

Formules { Équiv. . . . . $C^{28}H^{6}(AzO^{4})^{2}O^{6}$.
Atom. . . . . $C^{14}H^{6}Az^{2}O^{7} = C^{14}H^{5}(OH)(AzO^{2})^{2}O^{2}$.

On introduit l'oxyanthraquinon par portions de 10 grammes dans 15 pour 100 d'acide azotique de 1,52 de densité et on chauffe à 60-70°. Le dérivé nitré cristallise en partie par le refroidissement; les eaux-mères en fournissent une nouvelle portion lorsqu'on les verse dans l'eau froide. On fait cristalliser le précipité dans l'acide acétique (Simon).

Le dinitrooxyanthraquinon cristallise en aiguilles jaunes, fusibles à 268-270°. Il est peu soluble dans l'eau froide, un peu plus dans l'eau bouillante, à laquelle il mmunique une couleur jaune rougeâtre. Il est peu soluble dans l'alcool, l'éther, la benzine, soluble dans l'aniline avec une couleur brune.

Il teint la laine et la soie en rouge orange.

Ses sels, qui détonent par la chaleur, sont colorés et cristallisables.

La *combinaison potassique*, $C^{28}H^{5}K(AzO^{4})^{2}O^{6}$, qui est en lamelles rouges, anhydres, à reflets dorés, s'obtient en chauffant le dérivé dinitré avec de l'acétate de potas-

sium. Lorsqu'on la chauffe, elle devient momentanément rouge cramoisi foncé. Elle est peu soluble dans l'eau.

La *combinaison argentique*, $C^{28}H^5Ag(AzO^4)^2O^6$, s'obtient par double décomposition. Elle est en aiguilles rouges, brillantes, anhydres, très explosibles.

La *combinaison cuivrique*, $C^{28}H^5Cu(AzO^4)^2O^6 + H^2O^2$, forme des aiguilles peu solubles, d'une couleur ocreuse, devenant brunes par la dessiccation à 100° (Simon).

Amidoxyanthraquinon.

Formules { Équiv. . . . $C^{28}H^7(AzH^2)O^6$.
Atom. . . . $C^{14}H^9AzO^3 = C^6H^4(CO)^2C^6H^2(OH)(AzH^2)$.

Il existe deux isomères répondant à cette formule, les variétés *ortho* et *méta*.

1° *Amido-o-oxanthraquinon.*

Syn. : β-*Alizarinamide.*

Il se forme en petite quantité lorsqu'on chauffe à 178° l'alizarine avec de l'ammoniaque d'une densité de 0,915. On l'obtient en faisant bouillir l'ortho-diamidoanthraquinon avec les alcalis.

Aiguilles brunes, commençant à se sublimer vers 150°, insolubles dans l'eau, peu solubles dans l'ammoniaque, se dissolvant bien dans l'alcool et dans l'éther.

Les lessives alcalines, même à l'ébullition, n'attaquent pas ce corps; la potasse en fusion le transforme en alizarine.

Il forme avec les bases des sels qui sont peu solubles.

Le *sel de baryum* est un composé bleu violet, à peine soluble dans l'eau.

L'*acétate*, $C^{32}H^{11}AzO^8 = C^{28}H^7AzO^4(C^4H^4O^4)$; en atomes,

$$C^{16}H^{11}AzO^4 = C^{14}H^8(C^2H^3O)AzO^3,$$

s'obtient en chauffant à 120° l'amide avec l'anhydride acétique.

Il est en petites aiguilles jaunâtres, fusibles à 242°, solubles dans l'alcool et dans l'éther; il est légèrement soluble dans la potasse, qu'il colore en rouge violacé. Il donne avec l'eau de baryte un précipité très peu soluble.

2° *Amido-m-oxyanthraquinon.*

Il prend naissance lorsqu'on chauffe à 200° l'alizarine avec de l'ammoniaque concentrée :

$$C^{28}H^8O^8 + AzH^3 = H^2O^2 + C^{28}H^9AzO^6.$$

La solution ammoniacale est précipitée par l'acide chlorhydrique, on dissout le précipité dans l'eau de baryte, on précipite de nouveau par l'acide chlorhydrique et on fait cristalliser dans l'alcool.

C'est un corps très stable, que la potasse en fusion résout lentement en ses générateurs. L'acide chlorhydrique le dissout sans altération et le transforme en alizarine vers 250°.

Si, dans cette préparation, on chauffe à 150° de l'alizarine précipitée et de l'ammoniaque concentrée, on voit se déposer dans le tube des aiguilles foncées, alors que l'amide reste en dissolution. Ce nouveau produit est l'*alizarinimide*, $C^{28}H^{7}AzO^{4}$, c'est-à-dire de l'alizarinamide moins une molécule d'eau. Il est peu soluble dans l'ammoniaque, et sa combinaison barytique, qui est insoluble, est d'un violet foncé (Liebermann et Troschke).

L'*acétate*, $C^{32}H^{11}AzO^{8}$, cristallise dans l'acide acétique glacial en aiguilles brunes; dans l'alcool, en cristaux qui rappellent l'or mussif. Il fond à 170°. Il forme avec les alcalis une dissolution brune, précipitable par les acides.

Acide m-oxyanthraquinonsulfonique.

Formules { Équiv. . . . . $C^{28}H^{8}O^{4}S^{2}O^{6}$
{ Atom. . . . . $C^{14}H^{6}(OH)O^{2}(HSO^{3})$.

Obtenu par Perger en chauffant à 120° le *m*-oxyanthraquinon avec de l'acide sulfurique.

Il est en cristaux insolubles dans l'éther, peu solubles dans l'eau, assez facilement dans l'alcool. Chauffé avec de la soude à 190°, il paraît fournir de l'acide dioxyanthraquinon-sulfonique.

Le *sel de soude* est peu soluble dans les lessives alcalines.

Le *sel de baryum*, qu'on obtient par saturation avec le carbonate de baryum, possède une couleur rouge.

Graebe et Liebermann ont préparé un acide sulfoné en chauffant l'acide anthraquinon disulfonique brut avec de la potasse, jusqu'à ce que la coloration bleue soit devenue violette.

L'acide libre est en cristaux jaunes, insolubles dans l'éther, solubles dans l'eau et dans l'alcool. Ce corps, fondu avec la potasse, fournit de l'alizarine. Tandis que les sels neutres sont bleus, les sels acides sont rouges.

Le *sel de baryum*, $C^{28}H^{7}BaO^{4}.S^{2}O^{6}$, est peu soluble dans l'eau bouillante, très soluble dans l'acide chlorhydrique.

Le *sel neutre*, $C^{28}H^{6}Ba^{2}O^{4}.S^{2}O^{6}$, est un précipité bleu, insoluble dans l'eau.

D'après Perger, en traitant les acides α et β anthraquinondisulfoniques par les alcalis, on n'obtient pas d'acide oxyanthraquinonsulfonique, mais deux acides dioxyanthraquinonsulfonés, que la potasse finit par transformer en anthrapurpurine et en flavopurpurine.

Acides amido-oxyanthraquinonsulfoniques.

Formules { Équiv. . . . . $C^{28}H^9AzO^6S^2O^6$
Atom. . . . . $C^{14}H^9AzO^5SO^3 = C^{14}H^5(AzH^2)(OH)O^2(HSO^3)$.

Il en existe deux isomères, répondant aux variétés *ortho* et *méta*, qui ont été décrits par Perger.

1° *Acide amido-o-oxyanthraquinonsulfonique.*

On chauffe à 115° l'amido-o-oxanthraquinon avec de l'acide sulfurique.

Il est en aiguilles d'un vert métallique, insolubles dans l'éther, solubles dans les alcalis, avec une coloration pourpre. C'est un corps très stable que l'acide nitreux, en présence de l'alcool, transforme en acide o-oxyanthraquinonsulfonique.

2° *Acide amido-m-oxyanthraquinonsulfonique.*

On chauffe à 130° l'amido-m-oxyanthraquinon avec de l'acide sulfurique.

Cristaux rouges-briques, insolubles dans l'éther, se dissolvant dans les lessives alcalines avec une coloration violette. En solution alcoolique, l'acide nitreux ramène ce corps à l'état d'acide oxyanthraquinon-sulfonique.

II

DIOXYANTHRAQUINONS

Formules { Équiv. . . . . $C^{28}H^8O$
Atom. . . . . $C^{14}H^8O^4 = C^{14}H^6.(CO)^2.(OH)^2$.

Le plus important des dioxyanthraquinons est l'alizarine, qui se rencontre dans la racine de garance. A côté d'elle, on a rangé une dizaine d'isomères, mais plusieurs sont encore mal connus, et il est probable qu'une étude plus approfondie conduira à identifier quelques-uns d'entre eux.

ALIZARINE

Historique.

L'alizarine a été découverte en 1827, par Colin et Robiquet, dans les circonstances suivantes :

En délayant 1 kilogramme de poudre de garance d'Alsace dans 3 litres d'eau,

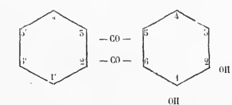
on obtient par expression, après 10 minutes de macération, un liquide rouge brun qui laisse déposer dans un endroit frais un abondant coagulum ; celui-ci étant épuisé par l'alcool, on réunit les teintures et on les distille aux 4/5. Au résidu, on ajoute un peu d'acide sulfurique, puis beaucoup d'eau ; il se fait un abondant précipité jaune foncé qui fournit, après dessiccation, de magnifiques aiguilles lorsqu'on le soumet dans un tube de verre à l'action d'une chaleur modérée et longtemps soutenue.

Ce procédé étant peu productif, plusieurs chimistes ont cherché à le modifier : Gaultier de Claubry et Persoz, Runge, Debus, Schunck, Higgins, Rochleder, etc. ; mais ces recherches ne présentent plus guère d'intérêt depuis la découverte de l'alizarine artificielle, par Graebe et Liebemann.

Dès l'année 1868, ces deux savants ont démontré que l'alizarine se rattache, non à la naphtaline, comme on l'a cru pendant longtemps, mais à l'anthracène ; que ce dernier carbure, par oxydation, fournit successivement l'anthraquinon et l'alizarine.

Perkin a ensuite prouvé que les deux alizarines, naturelle et artificielle, cristallisent de la même manière, donnent avec les alcalis des solutions violettes de même ton et qu'elles produisent des nuances identiques sur les étoffes ; enfin, que leurs solutions alcalines présentent au spectroscope les mêmes bandes d'absorption[1].

Les atomistes admettent actuellement que l'alizarine dérive de deux noyaux benzéniques, reliés par deux groupes carboxyles (CO), et possédant deux hydroxyles (HO) voisins et placés dans le même noyau, comme l'indique la figure ci-contre :



La formule atomique de l'alizarine est dès lors la suivante .

$$C^{14}H^{8}O^{4} = C^{6}H^{4}(CO)^{2}.C^{6}H^{2}(OH)^{2}.$$

Formation. — Propriétés.

L'alizarine prend naissance dans plusieurs réactions :

1° Lorsqu'on fait bouillir, avec les acides ou les alcalis, l'*acide rhubérythrique* contenu dans la racine de garance (Rochleder) et dans le *Morinda citrifolia* (Anderson, Stenhouse, Stein) :

$$C^{40}H^{22}O^{22} = C^{28}H^{8}O^{8} + C^{12}H^{12}O^{12} + H^{2}O^{2}.$$

1. *Journ. of the Chem.*, [2], t. VIII, p. 155.

2° En soumettant à l'action de la potasse fondante le dichloranthraquinon, le dibromanthraquinon ou l'acide anthraquinon disulfonique (Graebe et Liebermann).

3° Lorsqu'on chauffe avec la potasse le nitroanthraquinon (Meister, Lucius et Brüning).

4° En attaquant à 140° un mélange de pyrocatéchine et d'anhydride phtalique par l'acide sulfurique (Caro et Baeyer) :

$$C^{12}H^{6}O^{4} + C^{16}H^{4}O^{6} = H^{2}O^{2} + C^{28}H^{8}O^{8}.$$

5° En réduisant l'acide rufigallique ou hexaoxyanthraquinon par l'eau et l'amalgame de sodium (Widmann).

Pour purifier l'alizarine, on dissout le produit brut dans une lessive étendue de soude en excès, afin de séparer l'anthraquinon, l'anthracène et d'autres impuretés ; on fait passer dans la liqueur un courant d'acide carbonique, ce qui détermine la formation d'un précipité rougeâtre de bicarbonate de soude, d'alizarine et d'alizarate de sodium, tandis que l'isopurpurine reste en dissolution. On lave le précipité à l'eau et on le traite ensuite par l'acide chlorhydrique ou par l'acide sulfurique (Auerbach). Liebermann conseille de répéter ce traitement trois fois; de faire bouillir le précipité avec de l'eau de baryte, pour séparer les dernières traces de purpurine et d'oxyanthraquinon. On décompose finalement la combinaison barytique par un acide et on achève la purification par sublimation ou par cristallisation dans l'alcool.

On peut purifier l'alizarine retirée de la garance, contenant ordinairement un tiers de son poids de purpurine, en la chauffant pendant 7 heures à 200° avec de l'eau alcalinisée, la purpurine est détruite plus rapidement que l'alizarine, et on purifie cette dernière par deux ou trois cristallisations dans l'alcool (Rosenstiehl).

L'alizarine est un quinon-phénol, qui joue le rôle d'un acide bibasique faible.

Elle commence à se sublimer au-dessus de 100° en longues aiguilles brillantes, jaunes, avec des reflets rouges. La plupart des dissolvants la fournissent anhydre, en cristaux prismatiques. On admet que lorsqu'elle se présente en paillettes jaunes, semblables à l'or mussif, elle renferme trois molécules d'eau, qu'elle perd à 100°; mais Graebe et Liebermann n'ont pu reproduire cet hydrate. Elle fond à 289-290°. (Claus.)

Elle est peu soluble dans l'eau froide, un peu mieux dans l'eau bouillante, et surtout dans l'alcool, l'éther, le sulfure de carbone, la ligroïne, l'éther acétique.

D'après Schutzenberger et Plessy, 100 p. d'eau en dissolvent :

A 100°.	0,034
150°.	0,035
200°.	0,820
225°.	1,700
250°.	3,160

A 12°, 1 p. d'alizarine exige 212 p. d'alcool et 160 p. d'éther. Elle se dissout dans les alcalis avec une coloration violette; elle se dissout aussi notablement, surtout à chaud, dans l'esprit de bois, la benzine, les huiles de goudron, le pétrole, l'essence de térébenthine, l'anhydride acétique; l'acide sulfurique concentré la dissout sans modification, même à la température de 200°, l'eau précipitant la

matière colorante intacte. Il en est de même d'une dissolution bouillante d'alun, qui l'abandonne presque en totalité par le refroidissement sous forme de flocons d'un jaune rougeâtre.

Chauffée avec ménagement, l'alizarine émet des vapeurs qui produisent, dans la partie moyenne du spectre, des systèmes de raies sensiblement équidistantes (Gemez)[1].

Suivant Grimm, une solution éthérée, très concentrée, ne présente pas de bandes d'absorption, alors que tout le spectre du bleu est absorbé à partir de la division 190 (D = 172; E = 191; F = 208; G = 243). Avec une concentration plus faible, on observe une bande à la division 193 et une autre à la division 205. La solution sulfurique présente des bandes peu prononcées aux divisions 163, 181, 203.

L'acide nitrique transforme l'alizarine en acide phtalique. Oxydée par un mélange d'acide sulfurique et de peroxyde de manganèse, ou par l'acide arsénieux, elle se change en purpurine (de Lalande), tandis que l'acide nitrique fumant engendre de la nitropurpurine (Strecker).

Chauffée avec de l'acide sulfurique fumant, elle donne naissance à un acide sulfoconjugué, très soluble dans l'eau avec une coloration jaune, soluble dans la potasse avec une belle coloration rouge cerise, donnant avec de la potasse en fusion de l'alizarine, sans mélange de purpurine. (Graebe et Liebermann.)

Lorsqu'on traite une solution sulfurique d'alizarine par de l'azotite de potassium ou un courant d'acide azoteux, la couleur rouge passe au brun et prend une teinte orange par les alcalis. Une nouvelle addition d'azotite fait varier la couleur au jaune, couleur qui n'est plus modifiée par les alcalis : il se précipite alors de l'anthraquinon par une affusion d'eau, tandis qu'il reste de l'acide anthraquinon sulfonique en dissolution :

$$2C^{18}H^{8}O^{8} + 4AzHO^{4} + S^{2}H^{2}O^{8} = 4AzHO^{6} + C^{28}H^{8}O^{4} + C^{28}H^{8}O^{4}S^{2}O^{6} + H^{2}.$$

En remplaçant l'acide sulfurique par l'acide acétique, on observe également la production de l'anthraquinon.

La coloration jaune que produit la solution sulfurique avec la soude, à un certain moment de la réaction, est l'indice dans la liqueur de la présence du monoxyanthraquinon.

Il est à noter que la purpurine, naturelle ou artificielle, conduit au même résultat final, sans que l'on puisse constater, à un moment quelconque, la présence de l'alizarine. (Wienhaus.)

Fondue avec la potasse caustique, l'alizarine se dédouble en acide benzoïque et protocatéchique. (Liebermann et Dehnst.)

Avec les alcalis, elle forme des sels très solubles dans l'eau, moins facilement dans l'alcool, insolubles dans l'éther. La teinte des solutions aqueuses est d'un beau bleu violacé, alors que la purpurine fournit des solutés pourpres.

On obtient aisément un alizarate de sodium cristallisé en versant une solution alcoolique de soude dans une dissolution également alcoolique d'alizarine, puis additionnant le mélange d'éther : le sel se sépare alors en fines aiguilles, très foncées, presque noires.

1. *Compt. rendus*, t. LXXIV, p. 1190; et *Bull. de la Soc. ch.*, t. XVIII, p. 173.

Les bases alcalino-terreuses et les oxydes métalliques donnent des composés insolubles, diversement colorés en violet, en rouge, en rose, en noir. Ainsi, les laques d'alumine sont rouges ou roses, celles de fer sont violettes, lilas ou noires. On les prépare par double décomposition ou mieux par combinaison directe.

Le *sel de calcium*, $C^{28}H^{8}Ca^{2}O^{8} + H^{2}O^{2}$, se précipite sous forme d'une masse rouge lorsqu'on traite par le chlorure de calcium une solution ammoniacale d'alizarine.

Le *sel de baryum* est bleu, tandis que celui *de plomb*, préparé avec l'acétate neutre, est brun violet. (Wolff, Strecker).

Les carbonates, phosphates, pyrophosphates, borates, silicates, oléates, alcalins, et, en général, les sels qui exercent une réaction alcaline sur le papier de tournesol, dissolvent l'alizarine, surtout à chaud, avec une coloration rouge violacée, en lui cédant une partie de leur base.

L'ammoniaque caustique exerce sur l'alizarine une action remarquable ; au début, la solution est d'un bleu violacé et précipite par l'eau des flocons jaunes d'alizarine. Mais, si l'on abandonne le soluté pendant quelques semaines à l'abri de l'air, ou mieux, si on le chauffe en un vase clos à 100° pendant quelques heures, les acides séparent un précipité d'un violet foncé d'*alizaréine*.

Réduite en solution alcaline par le chlorure stanneux, l'alizarine fournit une petite quantité de monoxyanthraquinon et un produit d'addition hydrogéné (Liebermann et Fischer). Au rouge, avec la limaille de zinc, on obtient de l'anthracène.

Chauffée avec de la potasse, de l'éther méthyliodhydrique et de l'esprit de bois, elle engendre un *dérivé méthylé* qui cristallise en aiguilles à peine solubles dans l'eau, ayant pour formule $C^{2}H^{2}(C^{28}H^{8}O^{8})$; en atomes,

$$C^{15}H^{10}O^{4} = C^{14}H^{6}(O.CH^{3})(OH)O^{2}.$$

Chauffé en vase clos, à 120°, avec un excès d'iodure d'éthyle, l'alizarate de sodium fournit un composé jaune clair, insoluble dans l'eau, l'ammoniaque et les alcalis caustiques, soluble et cristallisable dans l'alcool. C'est un *dérivé diéthylique*, ayant pour formule,

$$C^{4}H^{4}[C^{4}H^{4}(C^{28}H^{8}O^{8})] ;$$

En atomes,

$$C^{18}H^{18}O^{4} = C^{14}H^{6}O^{2}(O.C^{2}H^{5})^{2}.$$

Le *diacétate*, $C^{28}H^{4}O^{4}(C^{4}H^{4}O^{4})^{2}$; en atomes,

$$C^{18}H^{12}O^{6} = C^{14}H^{6}O^{2}(C^{2}H^{3}O^{2})^{2},$$

résulte de l'action de l'anhydride acétique sur l'alizarine, à la température de 160°. Il est en aiguilles jaunes, fusibles à 160° (Perkin), à 179-183° (Baeyer).

Le *dibenzoate*, $C^{28}H^{4}O^{4}(C^{14}H^{6}O^{4})$; en atomes,

$$C^{28}H^{16}O^{6} = C^{14}H^{6}O^{2}(C^{7}H^{5}O^{2})^{2},$$

se prépare en faisant réagir à 190° le chlorure de benzoyle sur l'alizarine.

Corps jaune, insoluble dans l'eau, soluble et cristallisable dans l'alcool. Il est insoluble dans l'ammoniaque et les alcalis caustiques, mais saponifiable à 100° par ces réactifs. (Schützenberger.)

Dérivés chlorés et bromés de l'alizarine.

Monochloralizarine.

Formules { Équiv. . . . . $C^{28}H^7ClO^8$
{ Atom. . . . . $C^{14}H^7ClO^4$.

Une solution saturée d'alizarine dans le sulfure de carbone, additionnée d'un peu d'iode et refroidie par un courant d'eau, est traversée par un courant lent de chlore pendant un jour au moins. On évapore le dissolvant, on dissout le résidu dans la soude et on précipite par l'acide chlorhydrique; finalement, on fait cristalliser le précipité dans l'acide acétique. (Diehl).

La monochloralizarine est en belles aiguilles rouges, fusibles à 244-248°, sublimables avec décomposition partielle. Ses solutés dans l'alcool, l'éther, la benzine, l'acide acétique sont d'un jaune rougeâtre. Sa solution alcaline, qui absorbe toutes les radiations lumineuses jusqu'au rouge, possède une couleur rouge violet, tandis que la solution ammoniacale est d'un rouge foncé.

L'eau de chaux et de baryte produisent dans la solution aqueuse bouillante des laques violettes; l'acétate de plomb, en solution alcoolique, un précipité rouge carmin.

Elle colore énergiquement les tissus mordancés, en fournissant des teintes plus orangées que l'alizarine (Diehl)[1].

Dichloralizarine.

Formules { Équiv. . . . . $C^{28}H^6Cl^2O^8$
{ Atom. . . . . $C^{14}H^6Cl^2O^4$.

Lorsqu'on verse goutte à goutte du perchlorure d'antimoine sur de l'alizarine, il se développe une couleur bleu foncé et il se dégage un peu d'acide chlorhydrique. En chauffant le mélange au bain-marie, vers 100°, la couleur passe au rouge brun et le produit s'épaissit. Il se forme alors un produit dichloré, qu'il est difficile de purifier en raison de sa grande solubilité dans l'eau. On traite la masse par l'alcool bouillant et on précipite le liquide filtré, après concentration, par une solution aqueuse d'acide tartrique, saturée à chaud. Il se forme un précipité jaune brun, qu'on dissout dans la potasse et qu'on fait réapparaître par l'acide chlorhydrique; on le purifie par cristallisation dans l'alcool.

L'alizarine dichlorée est en petits cristaux ou en petits mamelons d'un rouge orangé, fusibles à 208-210°, sublimables en belles aiguilles. Elle est soluble dans

1. Diehl, *Deutsche chem. Gesellsch.*, t. XI, p. 187.

l'eau, l'alcool, l'éther, l'acide acétique, la benzine. L'eau et les carbonates alcalins la dissolvent avec une couleur rouge foncé ; l'acide sulfurique, avec une coloration rouge. La solution alcaline, qui est rouge, avec une nuance violette, présente des raies d'absorption dans le rouge et dans le violet.

L'eau de baryte et celle de chaux donnent des laques d'un rouge violet, légèrement solubles dans l'eau chaude. L'acétate de plomb, en solution alcoolique, fournit un précipité rouge brun.

L'alizarine dichlorée teint en rouge vif les mordants d'alumine, en brun les mordants de fer. (Diehl).

Tétrachloralizarine.

Formules { Équiv. . . . . $C^{28}H^4Cl^4O^8$
{ Atom. . . . . $C^{14}H^4Cl^4O^4$.

Ce dérivé prend naissance lorsqu'on prolonge, à 100°, l'action du perchlorure d'antimoine sur l'alizarine.

Le contenu des tubes est lavé à l'acide chlorhydrique bouillant, le résidu est dissous dans la potasse, précipité par un acide, puis purifié par plusieurs cristallisations dans un mélange d'alcool et d'éther.

L'alizarine tétrachlorée est sous forme d'une poudre cristalline, d'un rouge brun, insoluble dans l'eau, soluble dans l'acide acétique, la benzine, le chloroforme, le sulfure de carbone, l'alcool bouillant ; sa solution alcaline est brune. Elle fond à 225° et se charbonne à une température plus élevée. (Diehl.)

Elle ne colore pas les tissus mordancés.

L'action prolongée du perchlorure d'antimoine décompose totalement l'alizarine, avec formation de benzine perchlorée, de perchloréthane et de perchlorométhane :

$$C^{28}H^8O^8 + 34Cl = 2C^2O^4 + C^{12}Cl^6 + 2C^4Cl^6 + 2C^2Cl^4 + 8HCl.$$

Monobromalizarine.

Formules { Équiv. . . . . $C^{28}H^7BrO^8$
{ Atom. . . . . $C^{14}H^8BrO^4$.

Le brome agit difficilement sur l'alizarine sèche ; en chauffant celle-ci à 170° avec une dissolution de brome dans le sulfure de carbone, on obtient un dérivé monobromé, qui cristallise dans l'acide acétique glacial en aiguilles d'un rouge orangé. (Perkin.)

Le même corps a été préparé par Diehl en fondant à 180°, avec de la potasse caustique, le tribromanthraquinon. On le purifie par précipitation fractionnée en solution alcaline.

L'alizarine monobromée est en petites aiguilles, fusibles à 280°, peu solubles

dans l'alcool. Elle se dissout dans les alcalis caustiques avec une couleur bleu violet, et ces solutés présentent un spectre d'absorption analogue à celui de l'alizarine.

Elle teint les mordants de fer en violet foncé; ceux d'alumine en un rouge plus brun que l'alizarine.

Chauffée avec de l'anhydride acétique, elle donne de la *bromodiacétylalizarine*,

$$C^{36}H^{11}BrO^{12}; \text{ en atomes},$$

$$C^{18}H^{11}BrO^{6} = C^{14}H^{5}BrO^{2}(C^{2}H^{3}O^{2})^{2},$$

liquides d'un jaune pâle, peu solubles dans l'alcool, l'éther et la benzine.

L'acide nitrique élimine le brome de l'alizarine monobromée et laisse finalement un mélange d'acides oxalique et phtalique. (Perkin.)

Dibromalizarine.

Formules { Équiv. . . . $C^{28}H^{6}Br^{2}O^{8}$
Atom. . . . $C^{14}H^{6}Br^{2}O^{4}$.

Elle prend naissance lorsqu'on chauffe au bain-marie, pendant plusieurs jours, l'alizarine avec le double de son poids de brome et un peu d'iode.

Le produit solide est dissous dans une lessive de soude; en ajoutant de l'acide chlorhydrique, il se fait un précipité que l'on fait cristalliser dans l'acide acétique. (Diehl.)

Elle cristallise en aiguilles brun rouge, fondant à 168-170°, sublimables, mais en se décomposant partiellement.

Elle est peu soluble dans l'eau bouillante et dans l'alcool, facilement dans l'acide acétique cristallisable, le chloroforme, le sulfure de carbone; les alcalis, l'ammoniaque et les carbonates alcalins la dissolvent en prenant une couleur rouge foncé.

Les laques de baryte et de chaux sont rouges, tandis que celle de plomb est rouge cerise.

Elle teint les mordants d'alumine en orangé vif, les mordants de fer en brun.

Tétrabramalizarine.

Formules { Équiv. . . . $C^{28}H^{4}Br^{4}O^{8}$
Atom. . . . $C^{14}H^{4}Br^{4}O^{4}$.

Diehl l'a obtenue en chauffant à 180° l'alizarine avec un excès de bromure d'iode.

Elle est à peine soluble dans l'alcool et dans l'eau; sa dissolution acétique satu-

rée, qui est d'un rouge brun, l'abandonne en petits grains cristallisables. Les solutions alcalines sont rouges ou brunes. Elle ne fond qu'à une température élevée et ne donne par sublimation qu'un enduit brun, la majeure partie étant décomposée.

Les solutés donnent avec l'eau de chaux et la baryte des précipités rouges.

Elle est dépourvue de pouvoir tinctorial.

Par l'action du bromure d'iode en excès vers 250°, l'alizarine et son dérivé tétrabromé sont décomposés avec production d'acide carbonique, de benzine perbromée et de carbone. (Diehl.)

Dérivés nitrés.

Nitroalizarine.

Formules { Équiv. . . . $C^{28}H^{7}(AzO^{4})O^{8}$
Atom. . . . $C^{14}H^{7}(AzO^{2})O^{4}$.

On connaît deux isomères, α et β, répondant à cette formule.

1° α-*Nitroalizarine.*

Lorsqu'on introduit peu à peu de la diacétylalizarine dans de l'acide nitrique d'une densité de 1.5, refroidi à la glace, elle se dissout en formant une solution rouge de brome, qui donne avec l'eau un précipité jaune. On lave ce précipité l'eau bouillante pour le priver d'acide nitrique, ainsi que d'une petite quantité d'un produit secondaire orange. Dissous dans la potasse, le résidu fournit un soluté bleu violet; on précipite par l'acide chlorhydrique, on lave, on sèche le précipité, qui est finalement purifié par cristallisation dans l'alcool.

Cette substance, qui est la nitroalizarine-α, cristallise dans l'alcool ou dans l'acide acétique en aiguilles jaune d'or, fusibles à 194-196° (Schunck et Roemer), peu solubles dans l'eau, moins solubles dans l'alcool et dans l'éther que l'isomère β. La solution potassique, qui est violette, offre un spectre d'absorption analogue à celui de l'alizarine.

Oxydée par l'acide nitrique, elle fournit de l'acide phtalique (Caro). Chauffée avec de l'acide sulfurique, elle engendre de la purpurine. L'amalgame de sodium la transforme en amidoalizarine.

Le *sel de potassium* est en longues aiguilles, d'un bleu violacé.

Le *sel de calcium*, qui est d'un rouge violacé, est insoluble dans l'eau.

Le *sel de baryum*, d'un bleu violacé, est également insoluble.

Une solution alcoolique de nitroalizarine, additionnée d'acétate de plomb alcoolique, prend une coloration rouge et donne à chaud un précipité rouge.

L'acétate de cuivre ne produit pas de coloration rouge.

Le corps α se charbonne fortement lorsqu'on essaye de le sublimer. Dans sa préparation, il n'est pas accompagné de son isomère, mais on obtient une certaine quantité d'un corps rouge orangé, ainsi qu'un produit qui fond à 280° en dégageant des gaz. (Schunck et Roemer.)

2° β-*Nitroalizarine.*

Syn. : *Orange d'alizarine.*

Elle a été découverte par Rosenstiehl en faisant réagir des vapeurs nitreuses sur l'alizarine.

Dans de grands flacons de verre, on verse de l'alizarine en pâte, on agite pour en couvrir les parois, on fait égoutter et sécher.

Le verre étant ainsi garni d'une mince couche très divisée, on remplit les flacons de vapeurs nitreuses; la couleur passe à l'orangé et les gaz se décolorent.

On détache alors le contenu du flacon avec de l'eau, qui dissout les acides, en laissant de côté deux matières colorantes, dont l'une teint en rouge, l'autre en orange, les mordants d'alumine. La première est de l'alizarine non altérée qu'on enlève à l'aide de la soude caustique en excès.

Le sel de soude de la matière orange, après quelques cristallisations dans l'eau, est décomposé par un acide, et la matière colorante, mise en liberté, est purifiée par une série de cristallisations dans le chloroforme. C'est la β-alizarine, qui se forme d'après l'équation suivante :

$$C^{28}H^8O^8 + 2AzO^4 = AzHO^4 + C^{28}H^7(AzO^4)O^8.$$

Schunck et Roemer conseillent de suivre la marche suivante :

On ajoute peu à peu à 1 p. d'alizarine pure, délayée dans 1 p. d'acide acétique glacial, 0,7 d'acide nitrique à 42° B; il se fait une légère élévation de température, et l'on obtient une bouillie jaune, épaisse, formée de cristaux aciculaires. On lave ces cristaux à l'eau et on les dissout dans une dissolution étendue et chaude de potasse caustique. Par le refroidissement ou par l'addition d'une plus grande quantité de potasse, il se forme un précipité pourpre foncé, alors que le liquide filtré retient un peu d'alizarine; on le lave à la potasse faible, on le décompose par l'acide chlorhydrique et on le fait cristalliser dans l'acide acétique.

La nitroalizarine-β cristallise en aiguilles orangées, fusibles à 244°, susceptibles de se sublimer, mais en se décomposant partiellement. Dans ce dernier cas, il se forme des paillettes jaunes, à reflets verts, ainsi que des aiguilles rouges qui teignent comme l'alizarine.

Elle est peu soluble dans l'eau, assez soluble dans l'alcool, l'acide acétique et surtout le chloroforme, plus soluble dans la potasse que son isomère α. Les alcalis la dissolvent avec une teinte d'un rouge violet. Sa solution sulfurique est d'un jaune d'or; très étendue, elle présente des bandes d'absorption dans le bleu et dans le vert.

Les *sels de potassium* et de *sodium* se dissolvent dans l'eau avec une couleur pourpre. Ils sont peu solubles en présence d'un alcali. Ces solutions présentent des bandes d'absorption plus faibles et plus éloignées du rouge que celles de l'alizarine.

Les *laques de baryum* et de *calcium* sont brunes et cristallines.

On obtient des colorations rouges avec l'acétate de plomb et l'acétate de cuivre, en solution alcoolique.

Toutes ces combinaisons sont relativement très solubles et se fixent en teinture avant l'alizarine elle-même.

La β-nitroalizarine est une matière colorante énergique qui teint les mordants de fer en violet rougeâtre et ceux d'alumine en orange; cette dernière couleur, qui est assez brillante, gagne par les opérations de l'avivage, à la manière du rouge garancé.

Les dérivés nitrés renferment plusieurs corps qui fonctionnent comme matières colorantes jaunes, mais qui ne se fixent que sur la fibre animale : seule, la nitroalizarine-β fait exception à cette règle, puisqu'elle se fixe sur la matière végétale en présence d'un mordant. Il reste aussi à noter qu'elle constitue le premier dérivé nitré obtenu par l'action directe sur une matière sèche. Enfin, traitée par la glycérine et l'acide sulfurique, elle engendre le *bleu d'alizarine.*

Le *dérivé diacétylé*, $C^{28}H^{5}(AzO^{4})(C^{4}H^{4}O^{4})^{2}$; en atomes,

$$C^{18}H^{11}AzO^{8} = C^{14}H^{5}(C^{2}H^{3}O^{2})^{2}(AzO^{2})^{2},$$

est le produit de l'action de l'anhydride acétique sur la β-nitroalizarine.

Il cristallise dans la benzine en aiguilles jaunes, fusibles à 218°, insolubles dans la soude. Il se dédouble aisément lorsqu'on cherche à le faire cristalliser dans l'alcool ou dans l'acide acétique. (Schunck et Roemer.)

Nitro-oxyalizarine.

Formules { Équiv. . . . . . $C^{28}H^{7}(AzO^{4})O^{10}$
{ Atom. . . . . . $C^{14}H^{7}(AzO^{2})O^{5}$.

Lorsqu'on traite l'alizarine par l'acide nitrique fumant, il se dépose un produit nitré, jaune, cristallin, peu stable. Dissous dans l'eau, à l'ébullition, ce corps dégage du deutoxyde d'azote et laisse un dépôt de nitro-oxyalizarine.

C'est une poudre rouge, cristalline, soluble dans l'alcool et dans l'éther; elle se dissout dans la potasse avec une coloration rouge groseille et présente les mêmes caractères que la nitropurpurine. (Strecker.)

Le *composé potassique*, $C^{28}H^{5}K^{2}(AzO^{4})O^{10}$, se précipite sous forme de flocons rouge brun lorsqu'on traite une solution du dérivé nitré par la potasse alcoolique.

BLEU D'ALIZARINE.

Formules { Équiv. . . . . . $C^{34}H^{9}AO^{8}$
{ Atom. . . . . . $C^{18}H^{9}AzO^{4} = C^{6}H^{4}(CO)^{2}.C^{6}(OH)^{2} < \begin{matrix} CH : CH \\ | \\ Az : CH \end{matrix}$

Il a été découvert en 1877, par Prud'homme, en chauffant vers 200° un mélange de 1 p. de β-nitroalizarine, 2 p. de glycérine et 2 p. d'acide sulfurique à 66°. Il a

ensuite été étudié par Graebe, Auerbach, Happ, Brunck, Busch et Bindschedler, Koechlin et Prud'homme, etc.

D'après Graebe, la glycérine exerce une action réductrice et donne lieu à une synthèse remarquable, conformément à l'équation suivante :

$$C^{28}H^7(AzO^4)O^8 + C^6H^8O^6 = C^{34}H^9AzO^8 + 3H^2O^2 + 2O^2.$$

Pour préparer le bleu d'alizarine, on chauffe modérément 1 p. de nitroalizarine avec 5 p. d'acide sulfurique et 1 p. 1/2 de glycérine d'une densité de 1,262. On verse le produit de la réaction dans l'eau et on fait bouillir le précipité avec de l'acide sulfurique très étendu, ce qui fournit du sulfate de bleu d'alizarine. On lave ce sel à l'eau, on l'attaque par un soluté de borate de soude, jusqu'à ce que le soluté devienne d'un brun violet. On décompose alors le produit par l'acide chlorhydrique et on le fait cristalliser dans la benzine.

On a aussi proposé de chauffer à 185° 1 p. de nitroalizarine desséchée avec 5 p. d'un mélange à parties égales d'acide sulfurique à 67° et de glycérine anhydre. La réaction terminée, on verse le tout dans une solution de potasse, on ajoute de la poudre de zinc et on chauffe ; le soluté se réduit, on filtre et on précipite le bleu par un courant d'air, qu'on fait passer à travers le liquide. On purifie la matière colorante par des réductions et des oxydations successives. (Kopp.)

Le bleu d'alizarine cristallise dans la benzine en aiguilles d'un bleu violacé, fusibles à 270°, sublimables en vapeurs d'un rouge orange, mais en se décomposant partiellement.

Il est insoluble dans l'eau, à peine soluble dans l'alcool et dans l'éther, facilement à chaud dans la benzine et l'acide acétique, dernier dissolvant qui l'altère à l'ébullition. Les alcalis fournissent des solutions bleues, qui passent au vert en présence d'un excès d'alcali; avec l'ammoniaque, on obtient également un soluté bleu, qui présente dans l'alcool des raies d'absorption.

Avec l'acide sulfurique concentré, la solution est d'un brun rouge; si on la chauffe et si on l'étend d'eau, elle laisse déposer un sédiment bleu qui présente à peu près les mêmes caractères tinctoriaux que son générateur.

Avec l'acide azotique, la solution, qui est d'un rouge orangé, passe au rouge fuchsine par l'addition de glycérine.

La chaux, la baryte, la strontiane donnent des laques d'un bleu verdâtre. Les sels alcalins, en général, fournissent des laques bleues plus ou moins solubles.

Une dissolution bouillante d'alun ou de sulfate d'alumine se dissout par trace de bleu d'alizarine, propriété caractéristique qui différencie nettement cette matière colorante de l'alizarine, de la purpurine et de leurs isomères.

Comme l'indigo, le bleu d'alizarine est réduit en solution alcaline. Avec la poudre de zinc, l'hydrosulfite de sodium, la glucose et les alcalis, on obtient une cuve jaune brun, qui laisse déposer au contact de l'air le bleu régénéré. On peut, avec cette cuve, teindre les tissus non mordancés, à la manière de l'indigo. (Brunck.)

En teinture, les nuances obtenues avec les mordants sont les suivantes :

Alumine.	Bleu violacé.
Fer	Bleu verdâtre.
Chrome	Violet.
Étain	Violet rougeâtre.

L'oxyde de nickel, fixé sur tissus, fournit un bleu d'une nuance beaucoup plus pure que les autres mordants. (Dollfus.)

Lorsqu'on chauffe fortement le bleu d'alizarine dans une cornue, avec 10 fois son poids de poudre de zinc, il se forme une base nouvelle, l'*anthraquinoléine*, ayant pour formule $C^{34}H^{11}Az$. Pour la purifier, on la dissout à chaud dans l'acide chlorhydrique étendu, on précipite la liqueur filtrée par l'ammoniaque et on fait cristalliser le précipité dans l'alcool.

Cette base, qui se sublime en lamelles incolores, est insoluble dans l'eau, très soluble dans l'alcool et dans l'éther. Ses sels cristallisables sont d'un jaune d'or et leurs dissolutions présentent, à la manière de l'acridine, une fluorescence verte intense, qui s'observe surtout dans les dissolutions alcooliques étendues. (Graebe.)

Le bleu d'alizarine forme avec les acides des sels diversement colorés.

Le *chlorhydrate*, $C^{34}H^{9}AzO^{8}.HCl$, s'obtient en faisant passer un courant de gaz chlorhydrique dans une solution benzinique chaude de bleu d'alizarine. Précipité rouge, décomposable par l'eau. (Graebe.)

Le *sulfate* est également sous forme d'un précipité rouge. (Auerbach.)

L'*acétate* est en lamelles bleues.

Le *picrate*, $C^{34}H^{9}AzO^{8}.C^{12}H^{3}(AzO^{4})^{3}O^{2}$, est en prismes rouge orangé, fusibles à 245°, décomposables par l'eau.

Le *diacétate*, $C^{42}H^{13}AzO^{12} = C^{34}H^{5}AzO^{4}(C^{4}H^{4}O^{4})^{2}$; en atomes,

$$C^{21}H^{13}AzO^{6} = C^{17}H^{7}(C^{2}H^{3}O)^{2}AzO^{4},$$

est en aiguilles rouge orangé, fusibles à 224°, décomposables par l'alcool et l'acide acétique cristallisable. (Auerbach.)

Le *dibenzoate*, $C^{62}H^{17}AzO^{12} = C^{34}H^{5}AzO^{4}(C^{14}H^{6}O^{4})^{2}$; en atomes,

$$C^{31}H^{17}AzO^{6} = C^{17}H^{7}(C^{7}H^{5}O)^{2}AzO^{4},$$

cristallise en prismes rouges, à reflets d'un vert métallique, fusibles à 240°, insolubles dans l'alcool, solubles dans la benzine. (Graebe.)

L'*amide*, $C^{34}H^{16}Az^{2}O^{6}$; en atomes,

$$C^{17}H^{16}Az^{2}O^{3} = C^{17}H^{7}AzO^{2}(OH)(AzH^{2}),$$

se prépare à 200° avec une solution concentrée d'ammoniaque :

$$C^{34}H^{9}AzO^{8} + AzH^{3} = H^{2}O^{2} + C^{34}H^{10}Az^{2}O^{6},$$

aiguilles d'un bleu foncé, fusibles à 255°, insolubles dans les alcalis, même bouillants, très peu solubles dans la benzine, l'éther et l'alcool ; chauffé à l'ébullition avec de l'acide sulfurique, ce corps reproduit ses générateurs. (Graebe.)

AMIDOALIZARINE.

Formules { Équiv. . . . . . $C^{28}H^7(AzH^2)O^8$
Atom. . . . . . $C^{14}H^7(AzH^2)O^4$.

1°

α-*Amidoalizarine.*

Obtenue par Perkin en réduisant une solution alcaline d'α-nitroalizarine par l'amalgame de sodium.

Elle cristallise dans l'alcool en aiguilles presque noires, à reflets métalliques, solubles dans l'alcool et dans les alcalis.

2°

β-*Amidoalizarine.*

Lorsqu'on ajoute de la poudre de zinc à du β-nitroalizarate de potassium, en suspension dans une lessive alcaline, la couleur passe d'abord au bleu, puis prend une teinte jaune qui vire de nouveau au bleu au contact de l'air, si l'action du métal n'a pas été poussée trop loin. Ce composé bleu fournit un précipité rouge lorsqu'on sature la liqueur par l'acide chlorhydrique. Il se produit aussi sous l'influence du stannite de potassium ou du zinc et de l'acide chlorhydrique; mais pour l'obtenir pur, il est préférable de recourir à l'emploi du sulfhydrate d'ammonium. A cet effet, on dissout la nitralizarine dans l'ammoniaque faible et on sursature par un courant d'acide sulfhydrique. En ajoutant alors de l'ammoniaque concentrée, le dérivé amidé se dépose sous forme d'une poudre rouge. (Schunck, Roemer.)

L'amidoalizarine-β cristallise dans l'acide acétique bouillant sous forme de beaux prismes, d'un rouge foncé, à éclat métallique, fondant au delà de 300°. Elle se sublime en aiguilles rouges, en laissant un résidu charbonneux brillant. L'alcool la dissout avec une couleur rouge, les acides minéraux avec une coloration jaune; l'addition d'eau précipite de ces dernières solutions un composé jaune, qu'un excès d'eau décompose.

Elle se dissout également dans la potasse avec une couleur bleue qui ne présente pas de bandes d'absorption. Cette solution s'altère à l'air, devient d'abord violette, puis incolore, le soluté violet présentant deux bandes d'absorption. Les solutions sodique et ammoniacale sont brunes.

Elle teint en rouge les mordants d'alumine, en gris les mordants de fer. (Schunck et Roemer.)

ACIDE ALIZARINE-SULFONIQUE.

Formules $\left\{ \begin{array}{ll} \text{Équiv.} \ldots\ldots & C^{28}H^{8}O^{8}S^{2}O^{6} \\ \text{Atom.} \ldots\ldots & C^{14}H^{7}(HSO^{3})O^{4}. \end{array} \right.$

Suivant Perger, l'acide sulfurique fumant convertit l'alizarine, vers 140°, en deux acides sulfoniques isomériques.

Le premier, qui forme la majeure partie du produit, a été signalé tout d'abord par Graebe et Liebermann. Il est en cristaux d'un jaune orangé, très solubles dans l'eau et dans l'alcool, insolubles dans l'éther. L'acide azotique le convertit en acide phtalique, tandis que l'acide sulfurique concentré, vers 200°, le transforme en alizarine, dédoublement qui s'effectue aussi à la même température par l'acide chlorhydrique.

Les sels monométalliques sont jaunes et fournissent à chaud de l'alizarine. Le sel de sodium a pour formule $C^{28}H^{7}NaO^{6},S^{2}O^{6}$.

Les sels bibasiques sont ordinairement rouges et ne donnent pas d'alizarine sous l'influence de la chaleur. (Graebe.)

Le second acide, que Perger nomme *acide alizarine purpurosulfonique*, se dépose dans l'eau bouillante en petits cristaux jaunes, insolubles dans l'éther, très peu dans l'alcool, dernier caractère qui permet de le séparer de son isomère. Il se dissout dans l'ammoniaque avec une couleur pourpre.

Vers 130°, la potasse le colore d'abord en bleu, puis en rouge, et le transforme complètement en purpurine.

Il se combine aux bases en formant des sels diversement colorés. Avec l'eau de baryte, par exemple, il fournit un précipité bleu. (Perger.)

Dérivés ammoniacaux de l'alizarine.

L'action de l'ammoniaque sur l'alizarine a été examinée en premier lieu par Schützenberger et Paraf, puis par Stenhouse, à une époque où l'on attribuait à cette belle matière colorante la formule $C^{20}H^{6}O^{6}$. Cette étude a été reprise par Liebermann et Troschke, et, plus récemment, par von Perger.

D'après Liebermann et Troschke, avec de l'ammoniaque d'une concentration moyenne, vers 150-200°, on obtient après quelques heures de chauffe une solution pourpre, d'où les acides précipitent des flocons brun rouge. On enlève l'alizarine par l'eau de baryte en excès, qui ne dissout pas la nouvelle combinaison ; celle-ci est mise en liberté par un acide et purifiée par cristallisation dans l'alcool. Ce corps, qui est l'*alizarinamide*, est accompagné d'un autre produit qui en diffère par une molécule d'eau en moins, l'*alizarinimide*, surtout lorsqu'on attaque l'alizarine par l'ammoniaque concentrée.

Suivant Perger, sous l'influence de l'ammoniaque concentrée, vers 180°, l'aliza-

rine fournit plusieurs produits, que l'on peut séparer par des traitements successifs à l'eau et à l'alcool, savoir :

1° Corps solubles dans l'ammoniaque :

A. Corps soluble à froid dans l'eau de baryte ; *α-amido-oxyanthraquinon* de Liebermann et Troschke (α-Alizarinamide).

B. Corps très peu soluble à froid dans l'eau de baryte : *β-Amido-oxyanthraquinon* β-Alizarinamide).

2° Corps insolubles dans l'ammoniaque, solubles dans l'alcool :

C. Corps soluble dans l'alcool avec une coloration violette.

D. Corps soluble avec une coloration bleu-indigo : *diamido-anthraquinon* (Alizarine-diamide).

3° Corps insoluble dans l'ammoniaque et dans l'alcool : *imido-dianthraquinonamide.*

Imido-dianthraquinonamide.

Formules { Équiv. . . . $C^{56}H^{17}Az^{3}O^{8}$
Atom. . . . $C^{28}H^{17}Az^{3}O^{4} = AzH[C^{14}H^{6}(AzH^{2})O^{2}]^{2}$.

Il se forme surtout lorsqu'on chauffe pendant dix heures, à 180°, 30 p. d'alizarine avec 500^{cc} d'ammoniaque d'une densité de 0,915 :

$$2C^{28}H^{8}O^{8} + 3AzH^{3} = 4H^{2}O^{2} + C^{56}H^{17}Az^{3}O^{8}.$$

Il se dépose dans les tubes, tantôt en petits cristaux brillants, d'un vert métallique, tantôt sous forme d'une poudre amorphe. On le purifie dans les deux cas en épuisant d'abord complètement le produit par l'ammoniaque et l'alcool ; on dissout alors le résidu dans l'acide sulfurique concentré, ce qui fournit une solution brune, qu'on précipite par l'eau. Les flocons bruns, qui se déposent, sont portés à l'ébullition avec de la soude, dissous de nouveau, après lavages, dans l'acide sulfurique et précipités une dernière fois par l'eau.

C'est un corps insoluble dans l'eau, l'alcool et l'ammoniaque, soluble dans l'acide sulfurique avec une coloration brune.

L'acide chlorhydrique n'a aucune action sur lui.

Alizarinimide.

Formules { Équiv. . . . $C^{28}H^{7}AzO^{4}$
Atom. . . . $C^{14}H^{7}AzO^{2} = C^{14}H^{6} \begin{smallmatrix}\diagup AzH \\ \diagdown O^{2}\end{smallmatrix}$

Lorsqu'on traite l'alizarine par l'ammoniaque concentrée, à une température de

150°, l'alizarinamide reste dissoute et il se dépose dans les tubes des aiguilles foncées d'*alizarinimide* :

$$C^{28}H^8O^8 + AzH^3 = 2H^2O^2 + C^{28}H^7AzO^4.$$

Ce composé, qui est peu soluble dans l'ammoniaque, cristallise dans l'alcool en aiguilles brunes.

La *combinaison barytique* est insoluble et d'un violet foncé. (Liebermann et Troschke.)

La *combinaison ammoniacale*, $C^{28}H^7AzO^4.AzH^3$, cristallise dans l'alcool en aiguilles rouge brun, décomposables par les alcalis, avec mise en liberté d'ammoniaque.

Isomères de l'alizarine.

I. — Isoalizarine.

Outre l'alizarine et la purpurine, la garance renferme de petites quantités de matières colorantes jaunes, cristallines. Parmi ces dernières, Rochleder en a signalé quatre qui se distinguent de l'alizarine par leur solubilité dans l'eau de baryte et la coloration rouge qu'elles développent dans les lessives alcalines. L'une d'elles, encore peu connue du reste, a reçu le nom d'*isoalizarine*.

1° L'*isoalizarine*, $C^{26}H^8O^6$, est le produit le plus abondant. Sa couleur est intermédiaire entre celle de l'alizarine et celle de la purpurine. Elle ne teint pas les tissus mordancés.

Elle est accompagnée d'un autre composé, qui n'a été obtenu qu'en quantité insuffisante pour en faire l'analyse, laquelle conduit à la formule $C^{30}H^{10}O^8$.

2° L'*hydroalizarine*, $C^{36}H^{18}O^{16}$, d'un jaune plus pâle que l'isoalizarine, se dissout à chaud avec une coloration brune dans le perchlorure de fer, dont elle se sépare par le refroidissement sous forme de flocons jaunes inaltérés.

Elle est accompagnée de son homologue supérieur, $C^{38}H^{20}O^{16}$, corps qui prend une molécule d'eau à 100°, en prenant une teinte plus foncée.

II. — Purpuroxanthine ou xanthopurpurine.

Syn. : *Méta-dioxyanthroquinon*, $C^6H^4(CO)^2.C^6H^2(OH)^2.[OH : OH = 1 : 3]$.

Sa présence a été signalée, il y a une vingtaine d'années, par Schützenberger et Schiffert dans la purpurine brute retirée de la garance. On l'obtenait encore en réduisant la purpurine, soit par l'acide iodhydrique, soit par l'oxyde stanneux en solution alcaline (Schützenberger). Réciproquement, bouillie avec une dissolution alcaline concentrée, elle se transforme vers 125° en purpurine (Rosenstiehl). En 1875, Liebermann et Fischer l'ont obtenue en prenant pour point de départ la purpurinamide, et, l'année suivante, Plath en a étudié les principaux dérivés[1].

1. Schützenberger, *Traité des matières colorantes*, t. II, p 131. — Sosenstiehl, *Bull. Soc.*

Enfin, on peut la retirer de l'alizarine artificielle ; il suffit de réduire la purpurine obtenue par oxydation de cette dernière à l'aide de la méthode de Lalande.

Pour la préparer, Schützenberger conseille de dissoudre la purpurine brute dans la soude caustique et de verser le soluté dans une dissolution bouillante de stannite d'étain ; le mélange perd peu à peu sa couleur rouge et vire au rouge orange. On précipite par l'acide chlorhydrique, on lave et on sèche. Le rendement est de 50 pour 100, une partie du produit restant combiné à l'oxyde d'étain.

Rosenstiehl opère sur le mélange suivant :

Pseudopurpurine.	10	grammes.
Soude caustique à 38° B. . . .	60	—
Eau.	600	—
Phosphore blanc.	Q.S.	

On porte le mélange à l'ébullition dans un appareil à reflux et on y introduit par petits fragments du phosphore blanc, qui se dissous sans dégagement gazeux. La liqueur, d'abord rouge, devient successivement orangée et d'un jaune foncé. Arrivé à ce terme, de l'hydrogène phosphoré commence à se dégager et la réduction est terminée. On obtient le rendement théorique, soit 80 pour 100 du poids de la pseudopurpurine.

Pour en opérer la purification, on agite sa dissolution alcoolique avec un peu d'alumine en gelée, qui sépare la purpurine ; on ajoute du noir animal au liquide filtré pour enlever une matière brune, on filtre et on étend d'eau : la purpuroxanthine se précipite sous forme d'une masse translucide, gélatineuse, qui se réunit rapidement en flocons denses, cristallins, d'un jaune vif.

On peut aussi traiter le produit brut par de l'eau de baryte bouillante et décomposer le sel barytique soluble par l'acide chlorhydrique ; mais il est difficile d'enlever toute la baryte.

D'après ce qui précède, on conçoit pourquoi cet isomère se rencontre parmi les produits de destruction de la pseudopurpurine par l'eau bouillante et comment elle dérive de l'*orangé de garance* sous l'influence de la chaleur, ainsi que Schunck et Roemer l'ont démontré :

$$C^{30}H^8O^{12} = C^2O^4 + C^{28}H^8O^8 ;$$

l'orangé de garance étant lui-même un produit de réduction de la pseudopurpurine :

$$C^{30}H^8O^{14} - O^2 = C^{30}H^8O^{12}.$$

La purpuroxanthine cristallise dans la benzine ou dans le chloroforme en belles lames d'un jaune pur, fournissant par sublimation des aiguilles dont la couleur orangée rappelle celle de l'alizarine. Elle fond à 262°-263° (Plath). Elle est à peine soluble dans l'eau froide, qu'elle teinte légèrement en jaune, soluble dans l'alcool, la benzine, l'acide acétique. L'eau d'alun la dissout à l'ébullition, sans fluorescence, et l'abandonne complètement par le refroidissement ; les lessives alcalines la dissolvent avec une coloration rouge.

ind. de Mulhouse, t. XLIV, p. 444, 542. — Liebermann et Fischer, *Berichte der deuts. ch. Gesell.*, t. VIII, p. 974 ; t. IX, p. 1204.

Chauffée avec de l'acide sulfurique et du peroxyde de manganèse, elle s'oxyde et se transforme en purpurine; même réaction avec une solution alcaline bouillante.

Elle fixe de l'hydrogène sous l'influence de l'acide iodhydrique, pour engendrer divers produits de réduction, notamment l'*hydropurpuroxanthine*, $C^{28}H^{10}O^{8}$, corps qui se présente sous forme d'aiguilles jaunes, se dissolvant dans les alcalis avec une teinte brune qui devient rapidement jaune orangé à l'air, par suite de la reproduction du générateur. Une réduction plus avancée fournit successivement de l'anthracène et de l'hydrure d'anthracène.

Avec l'acide nitrique, on observe l'acide phtalique parmi les produits d'oxydation.

Le sel de sodium, obtenu par ébullition avec l'acétate de sodium, cristallise en aiguilles rouges.

Les combinaisons avec la chaux, la baryte, la magnésie sont rouges et solubles dans l'eau.

La purpuroxanthine n'est pas une matière colorante. Dans sa dissolution aqueuse chaude, les mordants prennent une faible teinte jaune, que l'eau de son ou de savon fait rapidement disparaître; elle ne colore pas les mordants de fer. Toutefois, elle se combine à l'alumine en produisant une laque fortement colorée en jaune orangé.

Voici quelques-uns de ses dérivés, d'après Path.

L'*éther diméthylique* ou *diméthylxanthopurpurine*,

$$C^{32}H^{12}O^{8} = C^{2}H^{2}[C^{2}H^{2}(C^{28}H^{8}O^{8})];$$

en atomes,

$$C^{16}H^{12}O^{4} = (CH^{3})^{2}.C^{14}H^{6}O^{4},$$

se forme à 120° par l'action de l'iodure de méthyle, en présence de la potasse.

Il cristallise dans l'acide acétique en petites aiguilles d'un jaune clair, fusibles à 178-180°.

L'*éther diéthylique* ou *diéthylxanthopurpurine*,

$$C^{36}H^{16}O^{8} = C^{4}H^{4}[C^{4}H^{4}(C^{28}H^{8}O^{8})],$$

est en aiguilles jaunes, solubles dans l'alcool et dans l'acide acétique, fusibles à 170°.

Le *diacétate*, $C^{36}H^{12}O^{12} = C^{28}H^{4}O^{4}(C^{4}H^{4}O^{4})^{2}$; en atomes,

$$C^{18}H^{12}O^{6} = C^{14}H^{6}(C^{2}H^{3}O)^{2}O^{4},$$

cristallise en aiguilles qui fondent à 183-184°. (Liebermann.)

La *dibromopurpuroxanthine*, $C^{28}H^{6}Br^{2}O^{8}$, se forme par l'action directe du brome à froid. Elle se dépose dans l'acide acétique en aiguilles étoilées, d'un jaune orange, fondant à 227-230°, peu solubles dans l'alcool.

Son dérivé ammoniacal, $C^{28}H^{5}(AzH^{4})Br^{2}O^{8}$, qui s'obtient en la faisant bouillir avec de l'acétate d'ammoniaque, est en aiguilles rouges feutrées.

La *dinitroxanthopurpurine*, $C^{28}H^{6}(AzO^{4})^{2}O^{8}$, se prépare en faisant réagir à froid l'acide nitrique d'une densité de 1,48 sur la xanthopurpurine; la solution jaune rougeâtre ne tarde pas à se prendre en une bouillie cristalline.

Elle est soluble dans l'eau, l'alcool, l'acide acétique, dernier véhicule qui l'abandonne en petites aiguilles d'un rouge clair, fusibles à 249-250°.

Le sel de baryum, $C^{28}H^{4}Ba^{2}(AzO^{4})^{2}O^{8}$, cristallise en aiguilles anhydres d'un rouge foncé.

Le sel d'ammonium, $C^{28}H^{4}(AzH^{4})^{2}(AzO^{4})^{2}O^{8}$, est en aiguilles soyeuses, d'un jaune clair.

En faisant passer un courant d'acide azoteux dans une solution sulfurique de purpuroxanthine, il se forme une bouillie cristalline qu'on verse dans l'eau et qu'on lave modérément, car elle est notablement soluble; on l'agite alors avec de l'éther qui s'en empare et l'abandonne par évaporation à l'état cristallin. En le faisant cristalliser dans l'acide acétique, on obtient des aiguilles denses, d'un bleu d'acier, avec des reflets rougeâtres, fondant à 149°, solubles dans l'eau, l'alcool, l'éther, la benzine, l'acide acétique. Ce corps, qui teint la laine en orange, est isomérique ou identique avec le dérivé dinitré ci-dessus.

La *purpuroxanthinamide* (amido-oxyanthraquinon) a pour formule $C^{28}H^{9}AzO^{6}$; en atomes,

$$C^{14}H^{9}AzO^{3} = C^{14}H^{6}(AzH^{2})(OH)O^{2}.$$

Liebermann l'a préparée en chauffant à 150° la purpuroxanthine avec de l'ammoniaque. On précipite par l'acide chlorhydrique, on reprend le précipité par de l'eau de baryte en excès et on précipite de nouveau par un acide.

Elle cristallise dans l'alcool en aiguilles brunes.

III. — Quinizarine.

Syn. : *Para-dioxyanthraquinon.* [OH : OH = 1 : 4.]

Elle prend naissance :

1° Lorsqu'on chauffe un mélange d'hydroquinon et d'anhydride phtalique, ou encore cet anhydride avec du p-chlorophénol et de l'acide sulfurique (Baeyer et Caro) :

$$C^{12}H^{5}ClO^{2} + C^{16}H^{4}O^{6} = HCl + C^{28}H^{8}O^{8}.$$

2° En maintenant pendant longtemps la purpurine au voisinage de 300°. (Schunck et Roemer.)

Lorsqu'on chauffe à 130-140° l'hydroquinon et l'acide phtalique avec de l'acide sulfurique concentré, on obtient deux produits : l'un d'eux est incolore, c'est la phtaléine de l'hydroquinon; l'autre est coloré en rouge et représente un isomère de l'alizarine, c'est la quinizarine :

$$C^{12}H^{6}O^{4} + C^{16}H^{6}O^{8} = 2H^{2}O^{2} + C^{28}H^{8}O^{8}.$$

Le produit de la réaction, épuisé par l'eau, devient peu à peu cristallin; si on le dissous alors dans l'alcool absolu et si on étend d'eau, la quinizarine se précipite d'abord; malheureusement, le rendement est faible.

On peut aussi effectuer la séparation au moyen de la benzine bouillante, qui ne dissous que très peu de phtaléine.

D'après Baeyer et Caro, la quinizarine peut se former avec l'acide phtalique et tous les composés susceptibles de donner de l'hydroquinon ou un dérivé sulfoconjugué par l'action de l'acide sulfurique. Tel est le cas de l'acide quinique.

Enfin, Levy et Schultz ont préparé une *quinizarine monochlorée*, soluble dans la soude avec une couleur bleue, en chauffant à 150° le chlorhydroquinon avec de l'anhydride phtalique et de l'acide sulfurique.

Liebermann et Giesel conseillent de préparer la quinizarine par le procédé de Baeyer et Caro. On chauffe vers 210°, pendant quelques heures, des proportions équimoléculaires d'anhydride phtalique et de p-chlorophénol avec de l'acide sulfurique, environ 10 fois le poids du chlorophénol. Il faut éviter de chauffer trop, car le produit renferme alors de la purpurine, qui prend naissance consécutivement. On lave le produit avec de l'alcool et on le traite par la soude froide, qui dissout au besoin la purpurine. On achève la purification par des cristallisations dans l'alcool et finalement dans le toluène.

La quinizarine cristallise dans l'éther en lames jaunes, dans la benzine ou dans l'alcool en aiguilles d'un rouge foncé; l'eau la précipite du soluté alcoolique en flocons oranges, qui deviennent rouges et cristallins par une dessiccation à 100-110°. Les solutions éthérée et sulfurique ont une fluorescence jaune verdâtre, analogue à celle de la munijistine de Stenhouse.

Elle fond à 192-193° et se sublime en cristaux plumeux, qui ne fondent jusqu'à 194-195°. (Grim.)

Fondue avec la potasse caustique, elle engendre de l'oxychrysazine, $C^{28}H^{8}O^{10}$. Elle se dissout dans les alcalis caustiques avec une coloration bleue. Cependant le soluté ammoniacal tire sur le violet, et il en est de même avec les carbonates alcalins.

Elle donne avec la baryte et la magnésie une combinaison bleu violet; avec l'alumine, une laque d'un rouge violacé; avec le perchlorure de fer, en solution alcaline, un précipité rouge brun, et un rouge mat avec l'acétate de plomb.

Le zinc décolore ses sels alcalins, mais la coloration reparaît au contact de l'air. Dirigée en vapeurs sur de la poudre le zinc chauffée, on obtient des lamelles blanches, brillantes, sublimables, fusibles à 210-212°, lesquelles ne sont autre chose que de l'anthracène.

Soumise à l'action de l'acide iodhydrique et du phosphore, elle fournit des produits de réduction, qui varient suivant la concentration, savoir :

1° L'*hydrure de quinizarine*, $C^{28}H^{10}O^{8}$, qui se prépare au moyen d'une solution étendue. Il se forme encore par l'action directe du chlorure stanneux sur la quinizarine.

Il cristallise dans l'alcool en aiguilles jaunes, solubles dans la potasse avec une couleur jaune fluorescente, devenant bleue à l'air, en reproduisant le générateur. Avec l'eau de baryte, il donne une laque jaune, insoluble.

2° L'*hydroquinizarol*, $C^{28}H^{12}O^{4}$, qui s'obtient comme le précédent, mais par une action plus prolongée, et auquel Liebermann et Giesel ont attribué la formule atomique suivante :

$$C^{14}H^{12}O^{5} = C^{8}H^{4}\left\langle\begin{matrix} CH(OH) \\ CH^{2} - \end{matrix}\right\rangle C^{6}H^{2}(OH)^{2}.$$

Il cristallise dans l'alcool en aiguilles rouges.

3° L'*oxyhydroanthranol*, $C^{28}H^{12}O^{4}$, en atomes,

$$C^{14}H^{12}O^{2} = C^{6}H^{4}\langle{}^{CH^{2}}_{CH^{2}}\rangle C^{6}H^{2}(OH)^{2},$$

que l'on prépare avec l'acide iodhydrique d'une densité de 1,8, après une ébullition d'une heure environ. On sépare l'acide iodhydrique, on dissout la masse résineuse dans l'alcool, on évapore à sec et on traite le résidu par la potasse aqueuse concentrée, ce qui fournit une bouillie cristalline qu'on dessèche sur une plaque de porcelaine dégourdie. La masse, d'un jaune verdâtre, est dissoute dans la potasse faible, puis précipitée par un acide. Ce précipité cristallise dans l'alcool en tables rhomboïdales jaunes, fusibles à 99°, solubles dans l'alcool, l'éther, l'acide acétique avec une fluorescence jaune.

Ce dérivé doit être considéré comme l'hydroquinon de l'hydrure d'anthracène :

$$C^{28}H^{14} + 3O^{2} = H^{2}O^{2} + C^{28}H^{12}O^{4}.$$

Il est plus volatil avec la vapeur d'eau que les autres dérivés anthracéniques, propriété qui peut être utilisée pour sa purification. Ses solutions alcalines sont colorés en vert par le chlorure ferrique.

La *combinaison potassique*, $C^{28}H^{11}KO^{4}$, ne cristallise qu'en présence d'un excès d'alcool en belles aiguilles jaunes, décomposables par l'eau, l'alcool, l'acide carbonique.

La *combinaison plombique* s'obtient en ajoutant de l'acétate de plomb à une dissolution ammoniacale. Elle est en aiguilles microscopiques, jaune citron, ayant pour formule $C^{28}H^{10}Pb^{2}O^{4}$.

La *combinaison ammoniacale* n'a pas été isolée ; avec l'éthylamine, on a des aiguilles soyeuses, jaune citron, fusibles à 162°, jouant le rôle d'une base faible.

Le *dérivé acétylé*, $C^{28}H^{10}O^{2}(C^{4}H^{4}O^{4})$ s'obtient à 150° au moyen d'un mélange de chlorure acétique et d'anhydride acétique. Il cristallise dans la ligroïne en mamelons microscopiques, d'un jaune pâle, fusibles à 136-138°.

Enfin, une solution acétique, bouillie avec du peroxyde de manganèse et de l'acide sulfurique, produit une coloration orange et laisse déposer des aiguilles jaune orange, fusibles à 191°, représentant sans doute un oxyanthraquinon. (Liebermann et Giesel.)

En somme, par ses dérivés, comme par ses propriétés, la quinizarine est très rapprochée de l'alizarine. Comme cette dernière, elle teint de la même manière les cotons mordancés ; ses solutions alcalines ont la même couleur et leurs spectres d'absorption ne présentent que de faibles différences. Par contre, les solutions éthérée et sulfurique présentent une fluorescence jaune verdâtre très prononcée et possèdent un spectre d'absorption caractéristique.

La solution éthérée offre trois raies très marquées aux degrés 195-201-209. La dernière est la plus nette et plus large que les deux autres ($D = 172$; $E = 191$; $G = 243$). Cependant, lorsqu'elle est concentrée, elle ne présente plus de raies et tout le bleu est absorbé à partir de 190.

La solution sulfurique, suivant la concentration, présente 2 ou 3 raies aux degrés

193-197-212, tandis que celles de l'alizarine correspondent à 163-181-203. (Grimm.)

On a signalé les deux dérivés suivants :

1° Un *diacétate de quinizarine*, $C^{28}H^{6}O^{6}(C^{4}H^{4}O^{4})^{2}$; en atomes,

$$C^{18}H^{12}O^{6} = C^{14}H^{6}(C^{2}H^{3}O^{2})^{2}O^{2},$$

qui cristallise en aiguilles jaunes, fondant vers 200°. (Liebermann et Giesel.)

2° Un *acide sulfonique*, $C^{28}H^{8}O^{8}.S^{2}O^{6}$; en atomes,

$$C^{14}H^{8}SO^{7} = (OH)^{2}.C^{14}H^{5}O^{2}.SO^{3}H,$$

obtenu comme produit secondaire dans la préparation de la quinizarine au moyen de l'hydroquinon. (Liebermann.)

Le sel de sodium, $C^{28}H^{7}NaS^{2}O^{14}$, cristallise en aiguilles orange. Il est très soluble dans l'eau, fort peu dans l'alcool. Son soluté aqueux se colore en bleu foncé en présence des alcalis. L'hydrate de baryte et l'acétate de plomb y déterminent un précipité.

IV. — Anthrarufine.

Formules { Équiv. . . . $C^{28}H^{8}O^{8}$
Atom. . . . $OH.C^{6}H^{3}(CO)^{2}.C^{6}H^{3}.OH$.
[OH : OH + 1 : 4′]

OH

— CO —

— CO —

OH

D'après Schunck et Roemer, le produit insoluble dans l'eau (*anthraflavone* de Barth et Senhofer), qui se forme lorsqu'on traite l'acide métaoxybenzoïque par l'acide sulfurique, renferme non-seulement de l'acide anthraflavique et du métabenzdioxyanthraquinon, mais encore un autre isomère de l'alizarine, qu'ils désignent sous le nom d'*anthrarufine*, et qui se distingue des deux autres produits par son insolubilité dans la baryte.

Dans cette préparation, il se dépose dans le col de la cornue ou du ballon des aiguilles jaunes, qui communiquent à l'acide sulfurique une belle couleur pourpre. C'est également de l'anthrarufine.

Pour la retirer de la poudre insoluble dans la baryte, on épuise cette poudre par la benzine bouillante, ou, ce qui est préférable, on utilise la tendance qu'elle possède à se volatiliser. En effet, lorsqu'on chauffe à 120-130° la poudre brune entre deux verres de montre, l'anthrarufine se sublime et il reste une matière étrangère,

qui se dissout dans l'acide sulfurique avec une coloration brune. Dans cette préparation, il faut employer de l'acide sulfurique pur, 100 p. d'acide dioxybenzoïque fournissent 30 p. d'acide anthraflavique, 4 à 5 p. de métabenzdioxyanthraquinon et seulement deux p. d'anthrarufine.

Liebermann et Boeck prennent pour point de départ l'anthracène, que l'on chauffe pendant une heure au bain-marie avec trois fois son poids d'acide sulfurique, de manière à ne dissoudre que le quart environ du carbure, ce qui donne un mélange d'acides disulfonés. On transforme ces acides en sels plombiques : celui qui répond à la chrysazine se dépose en premier lieu (15 pour 100 de l'anthracène dissous); puis, par une concentration plus forte, le second sel cristallise assez brusquement (45 pour 100 de l'anthracène dissous).

L'acide de la série de l'anthrarufine, mis en liberté par l'acide sulfurique, se présente sous forme de flocons cristallins, composés d'aiguilles microscopiques. On fond son sel sodique avec 5 à 6 fois son poids de potasse et on traite la masse fondue par l'acide chlorhydrique. On lave le précipité cristallin à l'eau et on le fait cristalliser dans l'acide acétique; ou bien, on le dissout dans l'alcool et on étend la solution d'eau. C'est le dioxyanthracène $C^{28}H^{10}O^{4}$. On le transforme en *dérivé diacétylé*, que l'on décompose par la potasse bouillante, ce qui fournit l'anthrarufine.

Liebermann et Dehnst ont abrégé ce procédé de la manière suivante :

On oxyde l'acide anthracène-disulfonique et on fond avec la potasse l'acide anthraquinon-disulfonique qui en résulte. L'oxydation a lieu facilement en faisant bouillir le sel sodique avec de l'acide nitrique. Le même procédé s'applique à la préparation de la chrysazine avec l'acide anthracène-disulfonique correspondant.

Fondus avec la potasse, les sels sodiques fournissent respectivement l'anthrarufine et la chrysazine; puis, à une température plus élevée, leurs oxydérivés, l'oxyanthrarufine et l'oxychrysazine, qui sont d'ailleurs identiques. (L. et D.)

L'anthrarufine est identique avec le dioxyanthraquinon dérivé du diorthoamidoanthraquinon. On dissout ce dernier dans l'acide sulfurique et on étend le soluté de 2 ou 3 fois son volume d'eau, puis on ajoute au nitrite de potassium, jusqu'à production d'une solution jaune et limpide. On étend d'eau et on fait bouillir pendant une heure. Il se dégage des gaz et il se dépose des flocons jaune foncé, presque entièrement solubles dans la potasse. On purifie le produit en le précipitant par l'acide chlorhydrique de sa solution alcaline et le transformant en laque barytique, qu'on décompose de nouveau par l'acide chlorhydrique. La laque barytique est insoluble et d'un rouge cramoisi, tandis que celle de l'érythroxyanthraquinon, provenant du dérivé orthomononitré qui pourrait s'y rencontrer, est soluble dans l'eau. On obtient aussi l'anthrarufine sous forme d'une poudre cristalline orangée, soluble dans l'acide acétique qui la dépose en cristaux dentelés et brillants. (Roemer.)

L'anthrarufine cristallise en aiguilles jaunes, fusibles à 280°. Elle est à peine soluble dans l'eau, peu soluble dans l'alcool et dans l'acide acétique. Sa solution alcoolique, qui est jaune et fluorescente, l'abandonne en tables quadratiques, jaunes et irisées, alors que le chloroforme fournit des cristaux prismatiques. La benzine la dissout mieux que l'éther et le sulfure de carbone.

Elle est soluble dans l'acide sulfurique concentré. Avec $\frac{1}{20,000}$, la solution est rouge cerise par transparence, douée d'une forte fluorescence brun kermès; avec $\frac{1}{100\ 000}$, la solution est d'un rouge cramoisi et cette couleur est encore sensible avec $\frac{1}{10\ 000\ 000}$. Ces solutés étendus, alors même qu'ils paraissent à peu près incolores, présentent trois bandes d'absorption, deux fortes et une faible. La couleur rouge passe au jaune en présence de traces d'acide azoteux ou azotique et les bandes disparaissent.

Avec la baryte et la chaux, l'anthrarufine donne des laques insolubles, d'un rouge carmin. Elle ne précipite pas une solution alcoolique d'acétate de plomb, mais précipite en brun par l'acétate de cuivre.

Elle n'est pas sensiblement soluble dans l'ammoniaque et les carbonates alcalins, mais elle fournit avec la potasse une solution jaune olive, que l'acide chlorhydrique précipite en orangé.

Lorsqu'on fait bouillir cette dissolution alcaline et qu'on la concentre, on voit se déposer successivement des aiguilles brun rouge, puis un sel bleu indigo. En évaporant à sec et en fondant le résidu, on obtient une masse bleu foncé, à éclat métallique, se dissolvant dans l'eau avec une couleur violette, se sublimant en petites aiguilles, qui représentent sans doute un trioxyanthraquinon. Ce corps se dissout dans l'acide sulfurique avec une couleur violette; dans la potasse, avec une couleur indigo. Il donne avec l'acétate de plomb alcoolique un précipité bleu violet; avec l'acétate de cuivre, une solution bleue.

On a décrit un acétate et un dérivé tétranitré de l'anthrarufine.

Le *diacétate* ou *diacétylanthrarufine*, $C^{28}H^{4}O^{4}(C^{4}H^{4}O^{4})^{2}$; en atomes,

$$C^{18}H^{12}O^{6} = C^{14}H^{6}(C^{2}H^{3}O)^{2}O^{4},$$

se produit par l'action de l'anhydride acétique sur l'anthrarufine, mais seulement à une température de 200°, alors que les autres dioxyanthraquinons n'exigent qu'une température comprise entre 150 et 170° (Schunck et Roemer). Il se forme également en oxydant par l'acide chromique une solution acétique de diacétyl-dioxyanthracène (Liebermann et Boeck) :

$$C^{28}H^{6}(C^{4}H^{4}O^{4})^{2} + 3O^{2} = H^{2}O^{2} + C^{28}H^{4}O^{4}(C^{4}H^{4}O^{4})^{2}.$$

Il est en aiguilles jaunes, fusibles à 244-245°, très peu solubles dans l'alcool, assez facilement dans l'acide acétique, insolubles dans les alcalis. La solution dans l'acide sulfurique concentré, qui est d'un rouge cramoisi, ressemble à celle de l'anthrarufine et présente des raies d'absorption. La potasse bouillante le dédouble et ses générateurs.

Le *dérivé tétranitré*, *tétranitroanthrarufine*, $C^{28}H^{4}(AzO^{4})^{4}O^{8}$, en atomes

$$C^{14}H^{4}Az^{4}O^{12} = C^{14}H^{4}(AzO^{2})^{4}O^{4},$$

a été obtenu par Liebermann en faisant bouillir l'anthrarufine avec de l'acide azotique.

Il cristallise en aiguilles brillantes, vertes, qui se comportent comme un acide bibasique.

Le sel de potassium, $C^{28}H^{2}K^{2}(AzO^{4})^{4}O^{8} + H^{2}O^{2}$, est en cristaux microscopiques, à reflets métalliques, peu solubles dans l'eau.

Le sel de sodium est en belles aiguilles, qui offrent les reflets des ailes de cantharides. Il retient quatre molécules d'eau de cristallisation.

Le sel de magnésium cristallise en aiguilles vertes, avec 6 molécules d'eau; il est également peu soluble.

V

CHRYSAZINE.

Syn. : *Dioxyanthraquinon* (1 : 1′ ou 1 : 3′).

Elle a été obtenue par Liebermann et Giesel au moyen de l'*hydrochrysamide*, $C^{28}H^{4}(AzH^{2})^{4}O^{8}$, préparé avec l'aloès par le procédé de Schunck.

La solution sulfurique de ce corps, additionnée d'eau, de manière à former une bouillie cristalline qu'on refroidit au voisinage de zéro, est soumise à l'action d'un courant d'acide azoteux, puis versée dans de l'alcool fortement refroidi, afin de séparer des flocons bruns d'un composé diazoïque. On porte à l'ébullition, on filtre pour séparer une matière azotée insoluble : l'eau précipite alors des flocons bruns qu'on purifie par dissolution dans l'éther, puis par cristallisation dans l'alcool ou dans l'acide acétique.

Liebermann et Dehnst traitent par la potasse fondante l'acide χ-anthraquinon disulfonique.

Oxydé par l'acide chromique en solution acétique, le diacétate de l'oxyanthraquinon correspondant fournit également de la chrysazine. (Liebermann.)

La chrysazine cristallise dans l'acide acétique en aiguilles brun rouge, très brillantes, ou en lamelles jaune d'or, fondant les unes et les autres à 191°, se sublimant facilement en aiguilles rouges. Elle est peu soluble dans l'alcool, l'éther et le chloroforme, insoluble dans l'ammoniaque et les carbonates alcalins, très soluble dans les alcalis caustiques et dans l'acide sulfurique avec une couleur rouge.

Avec la potasse en fusion, elle engendre de l'oxychrysazine, et, par une action plus prolongée, les acides salicylique et m-oxybenzoïque.

Chauffée avec la poudre de zinc, elle fournit de l'anthracène, environ 30 pour 100 de son poids. En digestion avec l'acide nitrique, elle donne de l'acide chrysamique.

L'acide chrysamique représente son dérivé tétanitré, et l'hydrochrysamide, son dérivé tétramidé.

Elle ne teint pas le coton mordancé; elle forme avec les eaux de chaux et de baryte des précipités d'un jaune rougeâtre, insolubles dans l'eau.

L'*acétyle-chrysazine*, $C^{28}H^{4}O^{4}(C^{4}H^{4}O^{4})^{2}$, en atomes

$$C^{18}H^{12}O^{6} = C^{14}H^{6}(C^{2}H^{3}O)^{2}O^{4},$$

prend naissance lorsqu'on chauffe à 170° la chrysazine avec de l'anhydride acétique.

Elle cristallise dans l'alcool en lamelles jaunâtres, sublimables, fusibles à 227°-232°, peu solubles dans l'alcool et dans l'acide acétique. (Liebermann.)

Tétranitrochrysazine.

Formules { Équiv. . . . $C^{28}H^{4}(AzO^{4})^{4}O^{8}$
Atom. . . . $C^{14}H^{4}(AzO^{2})^{4}O^{4}$ }

Syn. : *Acide chrysamique.*

Elle a été découverte par Schunck en oxydant l'aloès par l'acide nitrique. On l'obtient directement en chauffant la chrysazine avec le même acide. (Liebermann.)

Pour la préparer, on traite l'aloès des Barbades par sept ou huit fois son poids d'eau bouillante, additionnée d'un peu d'acide chlorhydrique. En évaporant le soluté en consistance sirupeuse, il se dépose une masse cristalline grenue (barbaloïne), représentant environ le quart de la matière primitive. On l'introduit dans six fois environ son poids d'acide nitrique fumant, puis on ajoute de l'eau, ce qui fournit un précipité d'acides aloétique et chrysamique, que l'on fait bouillir avec de l'acide nitrique. Il se dépose, par le refroidissement, un précipité cristallin d'acide chrysamique, qu'on lave à l'eau et qu'on purifie en passant par le sel potassique. On met ensuite l'acide en liberté au moyen de l'acide acétique. (Tilden.)

L'acide chrysamique est en cristaux clinorhombiques, peu solubles dans l'eau froide, qui se colore en pourpre, facilement solubles dans l'alcool et dans l'éther. Il détone par la chaleur.

Bouilli avec de l'acide nitrique, il fournit de l'acide picrique; avec l'acide sulfurique, un corps violet soluble dans la potasse (*Cryıodine* de Mülder).

Les agents réducteurs le transforment en *tétramidochrysazine;* le cyanure de potassium, en *acide chrysocyamique* (Finck); l'ammoniaque, à l'ébullition, en *acide chrysamidique;* la potasse caustique, en *acide chrysatinique.* (Mülder.)

Les *chrysamates*, qui se préparent à l'ébullition avec l'acide et les acétates correspondants, sont peu solubles, diversement colorés et détonent par la chaleur.

Le *chrysamate de potassium*, $C^{28}H^{2}K^{2}(AzO^{4})^{4}O^{8}$, est sous forme d'aiguilles à reflets métalliques. Il est anhydre.

Le *sel de calcium* est en aiguilles jaune d'or.

Le *sel de magnésium* constitue de magnifiques aiguilles rouges, retenant 5 molécules d'eau, devenant jaune foncé à 120°.

Le *sel de cuivre* cristallise en prismes qui retiennent 4 molécules d'eau. (Stenhouse, Müller.)

L'*éther chrysamique*, $C^{4}H^{4}[C^{4}H^{4}(C^{28}H^{4}Az^{4}O^{24})]$, en atomes

$$C^{18}H^{12}Az^{4}O^{12} = C^{14}H^{2}Az^{4}O^{12}(C^{2}H^{5})^{2},$$

a été préparé par Stenhouse en faisant digérer le sel d'argent au bain-marie, pen-

dant douze à quinze minutes avec cinq fois son poids d'iodure d'éthyle, dans un ballon muni d'un réfrigérant ascendant. Après avoir chassé l'excès d'iodure, on fait cristalliser le produit dans la benzine, à plusieurs reprises, jusqu'à ce que les cristaux aient pris une couleur jaune pâle. On achève la purification dans l'alcool concentré.

Il est en aiguilles prismatiques, jaunes, peu solubles dans l'éther, encore moins dans le sulfure de carbone. Il fond, mais en se décomposant, et brûle lentement sur une lame de platine.

Le *dibenzoate* a été obtenu par Stenhouze et Müller en chauffant l'acide chrysamique avec le chlorure de benzoyle.

Prismes jaunes, à peine solubles dans les dissolvants ordinaires.

Tétranitroamido-oxyanthraquinon.

Formules { Équiv. . . . $C^{28}H^5Az^5O^{22} = C^{28}H^3(AzO^4)^4(AzH^2)O^6$
Atom. . . . $C^{14}H^5Az^5O^{11} = C^{14}H^2(AzO^2)^4(AzH^2)(OH)O^2$.

Syn. : *Acide chrysamidique*.

Son sel ammoniacal prend naissance lorsqu'on fait bouillir l'acide chrysamique avec l'ammoniaque (Schunck et Mülder) :

$$C^{28}H^4(AzO^4)^4O^8 + 2AzH^3 = H^2O^2 + C^{28}H^4(AzH^4)Az^4O^{22}.$$

Il cristallise en aiguilles d'un vert olive, qui se dissolvent dans l'eau avec une couleur jaune de soufre.

Les acides faibles n'ont pas d'action sur lui. Attaqué par l'acide azotique ou l'acide sulfurique, il se dédouble en ammoniaque et en acide chrysamique.

Il forme avec les bases des sels qui détonent par la chaleur.

Le *sel potassique* est en petites aiguilles vertes, à reflets métalliques.

Le *sel de baryum* est rouge.

Le *sel de plomb*, qui est jaune, a pour formule : $C^{28}H^3Pb^2Az^5O^{22}$.

Tétramidochrysazine.

Formules { Équiv. . . . $C^{28}H^{12}Az^4O^8$
Atom. . . . $C^{14}H^{12}Az^4O^4 = C^{14}H^4(AzH^2)^4O^4$.

Syn. : *Hydrochrysamide*.

Schunck a découvert ce composé en réduisant l'acide chrysamique à l'aide d'une dissolution bouillante de protochlorure d'étain ou encore de sulfure de potassium, en présence d'un excès de potasse caustique. On peut aussi se servir de l'amalgame de sodium, du zinc et de l'acide chlorhydrique. (Stenhouse, Müller.)

Pour la préparer, on introduit dans une solution faiblement alcaline de sulfhydrate de sodium ($D = 1.05$) autant de chrysamate de potassium qu'il peut s'en dissoudre à froid, environ 30 grammes par litre. La réaction, qui commence immédiatement, est achevée à l'ébullition. Après filtration, la solution laisse déposer, par refroidissement, des cristaux aiguillés, à reflets cuivreux. On les lave à l'eau, puis à l'acide acétique; on les sèche et on enlève par le sulfure de carbone le soufre qui les imprègne. Le rendement est de 72 pour 100, sans compter ce qui reste dans les eaux mères, soit 10 pour 100.

La tétramidochrysazine cristallise en aiguilles cuivrées, bleues par transmission, insolubles dans l'eau, peu solubles dans l'alcool, même bouillant, solubles dans les carbonates alcalins et les alcalis caustiques avec une couleur bleue. L'acide sulfurique la dissout avec une coloration rouge brun; l'addition d'une petite quantité d'eau précipite un sulfate qui se présente sous la forme de longues aiguilles jaunes.

Chauffée dans un tube, elle émet des vapeurs violettes qui se condensent en cristaux; mais la plus grande partie se décompose en laissant un dépôt de charbon et en dégageant de l'ammoniaque.

L'acide nitrique bouillant, ainsi que le chlore en présence de l'eau, détermine sa décomposition. L'acide azoteux transforme le sulfate en un dérivé diazoïque, que l'alcool dédouble à chaud en azote, aldéhyde et chrysazine.

L'*acide amido-chrysamique* de Schunck,

$$C^{28}H^{5}(AzO^{4})^{4}.AzH.AzH^{3},$$

est un composé du même ordre que la combinaison ammoniacale de l'acide chrysophanique. Il est précipité sans altération par les acides étendus, tandis que les acides concentrés le transforment à chaud en acide chrysamique. (Liebermann et Fischer.)

VI

ACIDE ANTHRAFLAVIQUE.

Syn. : *Acide anthraxanthique. — Anthraflavone-β.*

Ce dioxyanthraquinon a été signalé pour la première fois par Schunck dans les produits accessoires de la fabrication de l'alizarine artificielle; mais l'auteur le considéra comme un homologue supérieur de l'alizarine, ayant pour formule $C^{30}H^{10}O^{8}$.

Peu de temps après, Perkin en fit un dioxyanthraquinon, résultat concordant avec celui auquel est arrivé simultanément Auerbach, et qui a été confirmé par les recherches de Perkin en 1873. En 1876, Rosenstiehl l'a décrit sous le nom d'anthraflavone-β, et l'a identifié avec l'acide anthraxanthique de von Perger et Ulrich.

Il prend naissance dans plusieurs réactions :

1° Dans la transformation de l'hydroquinon en alizarine artificielle (Schunck);

2° Lorsqu'on fait fondre l'α-anthraquinon disulfonique avec la soude caustique (Schunck, Roemer);

3° En chauffant l'acide m-oxybenzoïque avec de l'acide sulfurique. (Rosenstiehl, Barth et Senhofer.)

Pour le préparer, on chauffe à 190° dans une cornue, pendant 4 heures, un mélange de 40 gr. d'acide m-oxybenzoïque, 80 gr. d'acide sulfurique et 20 gr. d'eau. On précipite par l'eau et l'on traite le précipité par la benzine, véhicule qui dissout le métabenzdioxyanthraquinon (anthraflavone-α). On peut aussi employer l'eau de baryte, qui s'empare seulement de ce dernier composé, ou encore traiter le mélange en solution alcoolique par l'alumine en gelée, qui est sans action sur l'acide anthraflavique; d'ailleurs, celui-ci cristallise avec une grande facilité dans l'alcool, ce qui permet de l'obtenir à l'état de pureté parfaite. (Rosenstiehl.)

L'acide anthraflavique cristallise en prismes rectangulaires allongés, anhydres, d'un jaune vif ou tirant sur l'orangé, suivant la grosseur des cristaux. Il fond au-dessus de 330°. Il est insoluble dans l'eau, la benzine, le chloroforme, difficilement soluble dans l'acide acétique, assez facilement dans l'alcool et dans l'éther.

100 p. d'alcool à 95° dissolvent :

A 10°.	1.11	à	1.25
A 17°.	1.48	à	1.50.

L'acide sulfurique le dissout avec une coloration verte.

La potasse est sans action sur lui à 135°, température à laquelle l'acide isoanthraflavique est attaqué ; ce n'est que vers 200° que la réaction commence et qu'il se transforme en flavopurpurine, $C^{28}H^8O^{10}$.

Chauffé au rouge avec de la limaille de zinc, il donne de l'anthracène.

Avec les alcalis caustiques, il engendre des combinaisons solubles dans l'eau, qui communiquent à cette dernière une couleur d'un rouge orangé.

Le *sel sodique*, $C^{28}H^6Na^2O^8 + 5H^2O^2$, est particulièrement remarquable par la facilité avec laquelle il cristallise, en raison de sa faible solubilité dans l'eau froide. A 120°, ce sel perd 4 molécules d'eau, la dernière molécule ne se séparant lentement qu'au voisinage de 150°.

Le *sel de baryum*, à peine soluble dans l'eau froide, se dissout assez bien dans l'eau bouillante, qui l'abandonne par le refroidissement en grains cristallins d'une couleur rouge. Il est rapidement décomposé par l'acide carbonique de l'air, mais à l'ébullition, c'est la réaction inverse qui se manifeste.

L'éther diméthylique, $C^2H^2[C^2H^2(C^{28}H^8O^8)]$, en atomes

$$C^{16}H^{12}O^4 = C^{14}H^6O^4(CH^3)^2,$$

s'obtient en chauffant à 120°, dans de l'esprit de bois, un mélange d'acide anthraflavique, de soude et d'iodure de méthyle.

Il fond à 247-248°. (Roemer. Schunck.)

L'éther diéthylique, $C^4H^4[C^4H^4(C^{28}H^8O^8)]$, en atomes

$$C^{14}H^6O^4(C^2H^5)^2.$$

est en aiguilles jaune pâle, fusibles à 232°, solubles dans l'acide sulfurique avec une coloration rouge, solution qui présente des raies d'absorption entre le bleu et le vert. (R. et Sch.)

Le *diacétate*, $C^{28}H^{4}O^{4}(C^{4}H^{4}O^{4})^{2}$, en atomes

$$C^{18}H^{12}O^{6} = C^{14}H^{6}(C^{2}H^{3}O)^{2}O^{4},$$

s'obtient en chauffant en tubes scellés pendant 10 h., à 170°, 2 p. d'acide avec 20 p. d'anhydride acétique. Par le refroidissement, les tubes se remplissent de beaux cristaux, à peine colorés en jaune, solubles dans l'alcool, l'anhydride acétique et l'acide acétique bouillant, fusibles à 227° (Sch. et R.), à 228° (Rosenstiehl), à 228-229° (Perkin).

Le *dibenzoate*, $C^{28}H^{4}O^{4}(C^{14}H^{6}O^{4})^{2}$, en atomes

$$C^{28}H^{16}O^{6} = C^{14}H^{6}(C^{7}H^{5}O)^{2}O^{4},$$

cristallise dans l'acide acétique en aiguilles jaunes, fusibles à 275°, à peine solubles dans l'alcool, très peu dans l'acide acétique bouillant. (Perkin.)

L'*acide tétrabromanthraflavique*, $C^{28}H^{4}Br^{4}O^{8}$, a été préparé par Schunck et Roemer en ajoutant simplement du brome dans une dissolution alcoolique d'acide anthraflavique.

Aiguilles jaunes, à peine solubles dans les dissolvants ordinaires.

Tétranitroanthraflavone.

Formules { Équiv. . . . $C^{28}H^{4}(AzO^{4})^{4}O^{8}$
Atom. . . . $C^{14}H^{4}(AzO^{2})^{4}O^{4}$.

Cette substance, qui est probablement un mélange de trois isomères, parmi lesquels domine l'*acide tétranitroanthraflavique*, a été obtenue par Schardinger, en introduisant l'anthraflavone par portions de 5 gr. dans 150 à 200^{cc} d'acide nitrique d'une densité de 1.4, et chauffant à l'ébullition pendant 1/2 h. dans une cornue munie d'un réfrigérant ascendant. Par refroidissement et addition d'eau, on obtient des aiguilles jaunes, solubles dans l'eau bouillante, l'alcool et l'éther, avec une coloration rouge.

Elle se dissout dans les alcalis et en est précipitée par les acides. L'acide azotique concentré la dissout, et, après une ébullition suffisante, l'eau ne précipite plus d'aiguilles, mais on obtient à l'évaporation un résidu cristallin, formé de petites tables jaunes.

Elle rougit lentement à l'air, sans doute sous l'influence des vapeurs ammoniacales.

Traitée par un courant de gaz ammoniac, elle absorbe jusqu'à 13.3 pour 100 de ce gaz. Ce dérivé ammoniacal n'en contient plus que 10.87 en présence du chlorure de calcium, et la teneur s'abaisse à 8.21 pour 100 à la température de 100°.

Avec 10.8 et 14.3 %, on a des corps qui répondent aux formules suivantes :

$$C^{28}H^{2}(AzH^{4})^{2}(AzO^{4})^{4}O^{8} + AzH^{3} \text{ et } C^{28}H^{2}(AzH^{4})^{2}(AzO^{4})^{4}O^{8} + 2AzH^{3}.$$

Ces deux dérivés sont d'un rouge clair, tandis que le sel normal est rouge brun, peu stable, soluble dans l'eau.

L'anthraflavone tétranitrée se combine énergiquement avec l'ammoniaque aqueuse en produisant une sorte de sifflement. La solution du sel ammoniacal donne avec l'azotate d'argent un précipité brun noirâtre, volumineux, formé d'aiguilles soyeuses, ayant pour formule :

$$C^{28}H^{2}Ag^{2}(AzO^{4})^{4}O^{8}.$$

En solution alcaline, elle est réduite par l'amalgame de sodium : le liquide passe successivement au bleu, au brun noir, en exhalant une odeur de vanille qui est bientôt masquée par un dégagement d'ammoniaque.

Avec l'étain et l'acide chlorhydrique, à l'ébullition, on obtient de fines aiguilles jaunes, dès qu'on a chassé l'excès d'acide chlorhydrique. Le produit est-il évaporé à sec, repris par l'eau, privé d'étain par l'hydrogène sulfuré, on voit se déposer des croûtes cristallines jaunes, qui sont d'une grande instabilité.

Les eaux mères de la tétranitroanthraflavone fournissent par évaporation des tables rouges, volumineuses, dont l'analyse conduit à la formule d'un *acide trinitroxybenzoïque*, $C^{14}H^{3}(AzO^{4})^{3}O^{6} + H^{2}O^{2}$, perdant à 100° sa molécule d'eau de cristallisation. Il se dépose dans l'eau en cristaux tabulaires, dans l'alcool en prismes fusibles à 105°, volatilisables, noircissant et entrant en ébullition vers 200°.

Cet acide trinitré est d'ailleurs l'un des produits de l'action de l'acide nitrique bouillant sur la tétranitroanthraflavone. (Schardinger.)

VI

ACIDE ISOANTHRAFLAVIQUE.

Il a été trouvé par Schenck et Roemer dans les produits secondaires qui accompagnent l'alizarine brute. Ces savants l'ont ensuite obtenu synthétiquement en fondant avec la potasse caustique l'acide β-anthraquinon disulfonique.

Pour le préparer, on traite l'alizarine brute, provenant de l'acide anthraquinon disulfonique, par l'eau de chaux, et on précipite le soluté par l'acide chlorhydrique. On redissout le précipité dans la soude faible, afin de séparer l'anthraquinon ; on précipite par l'acide chlorhydrique et on traite le dépôt par l'eau de baryte froide. La solution, rouge de sang, fournit par les acides un magma gélatineux, que l'on fait cristalliser plusieurs fois dans l'alcool.

L'acide isoanthraflavique cristallise en longues aiguilles jaunes, retenant une molécule d'eau, que la chaleur enlève à 150°.

Ce nouvel isomère de l'alizarine est caractérisé par sa solubilité dans l'eau de baryte, propriété qui appartient aussi, il est vrai, à l'acide anthraflavique, mais il cristallise plus facilement que ce dernier et donne avec les eaux de chaux et de baryte des solutés d'un rouge foncé.

Il est dépourvu de pouvoir tinctorial.

Il est insoluble dans la benzine, le chloroforme, l'éther, très soluble dans les lessives alcalines, avec une coloration rouge ; même coloration dans l'acide sulfurique.

Fondu avec la potasse caustique, il engendre de l'anthrapurpurine.

L'*isoanthraflavate de baryum*, $C^{28}H^{6}Ba^{2}O^{8}$. cristallise difficilement en aiguilles brillantes, rouges, altérables à l'air. Les cristaux renferment deux molécules d'eau, qui ne sont enlevées qu'à une température de 150-180°; Perkin n'admet qu'un équivalent d'eau. La baryte est déplacée par l'acide carbonique.

L'*éther diéthylique*, $C^{4}H^{4}[C^{4}H^{4}(C^{28}H^{8}O^{8})]$, en atomes

$$C^{18}H^{16}O^{4} = C^{14}H^{6}O^{4}(C^{2}H^{5})^{2},$$

cristallise en longues aiguilles jaunes, fusibles à 193-194°, peu solubles dans l'alcool et dans l'éther, davantage dans l'acide acétique et dans la benzine, insolubles dans l'eau. Il donne avec l'acide sulfurique un soluté rouge violet, présentant des bandes d'absorption mal définies dans le vert et dans le jaune, ainsi que dans le bleu, si la solution est concentrée.

Le *diacétate*, $C^{28}H^{4}O^{4}(C^{4}H^{4}O^{4})^{2}$, en atomes

$$C^{18}H^{14}O^{6} = C^{14}H^{6}O^{4}(C^{2}H^{3}O)^{2},$$

cristallise dans l'alcool en aiguilles microscopiques d'un jaune pâle, fusibles à 195°, assez solubles dans l'alcool, très solubles dans l'acide acétique.

L'*acide tétrabromo-isoanthraflavique*, $C^{28}H^{4}Br^{4}O^{8}$, s'obtient en y ajoutant peu à peu du brome en excès dans une solution alcoolique. Il se dépose en magma d'aiguilles jaunes, peu solubles dans l'alcool, solubles dans l'acide acétique. (Schunck et Roemer.)

VIII

MÉTA-BENZDIOXYANTHRAQUINON.

Syn.: *Anthraflavone-α*.

Il prend naissance, en même temps que l'acide anthraflavique et l'anthrarufine, dans l'attaque de l'acide *m*-oxybenzoïque par l'acide sulfurique (Schunck et Roemer). On épuise l'anthraflavone ainsi produite par l'eau chaude; on la traite ensuite à plusieurs reprises par l'eau de baryte, et l'on traite la solution barytique par l'acide chlorhydrique. Le précipité jaune verdâtre est lavé, dissous dans l'alcool additionné d'acétate de plomb; on filtre à chaud. Par le refroidissement, il se sépare une masse jaune, cristalline, qui ne renferme guère que $\frac{1}{6}$ du corps cherché, le reste étant constitué par de l'acide anthraflavique; on opère la séparation au moyen de la benzine, qui ne dissout pas ce dernier corps.

Le *m*-benzdioxyanthraquinon cristallise dans l'alcool ou dans l'acide acétique en aiguilles jaunes, brillantes, fusibles à 191-193°, insolubles dans l'eau et le sulfure de carbone, solubles dans la benzine, l'éther, le chloroforme, l'acide acétique. Ces solutions ne présentent pas de bandes d'absorption, mais seulement un obscurcissement dans le bleu. L'acide sulfurique le dissout avec une couleur brune; les alcalis avec une teinte d'un jaune foncé.

Précipité récemment, il se dissout dans l'eau de baryte bouillante, avec une colo-

ration jaune rougeâtre. Par le refroidissement, il se dépose des aiguilles brillantes, rouges, hydratées.

Le *sel de sodium* est très soluble dans l'eau, tandis que le *sel de calcium* est à peu près insoluble.

Le *m*-benzdioxyanthraquinon ne teint pas les tissus mordancés. La potasse en fusion le transforme en isopurpurine.

Le *dérivé diacétylé*, $C^{28}H^{4}O^{4}(C^{4}H^{4}O^{4})^{2}$, en atomes

$$C^{18}H^{12}O^{6} = C^{14}H^{6}(C^{2}H^{3}O)^{2}O^{4},$$

se prépare avec l'anhydride acétique, à la température de 160-180°.

Il cristallise dans l'acide acétique en longues aiguilles d'un jaune pâle, fusibles à 190°. (Roemer et Schunck.)

IX

ACIDE FRANGULIQUE.

Formules { Équiv. . . . $C^{28}H^{8}O^{8} + Aq$
{ Atom. . . . $C^{14}H^{8}O^{4} + Aq$.

La *franguline* est une matière colorante jaune, contenue dans l'écorce de bourdaine (*Rhamnus frangula*). C'est un glucoside qui se dédouble sous l'influence des acides étendus en glucose et en acide frangulique (Faust) :

$$C^{40}H^{20}O^{20} = C^{12}H^{12}O^{12} + C^{28}H^{8}O^{8}.$$

Pour l'obtenir, Faust fait bouillir l'écorce de bourdaine avec de l'eau additionnée de 25 à 30 pour 100 de soude caustique. Après une ébullition prolongée, la liqueur filtrée, neutralisée par l'acide chlorhydrique, laisse déposer l'acide frangulique en masse adhérente. Ce produit, lavé et séché, est dissous dans l'alcool, qu'on additionne successivement d'acétate neutre et de sous-acétate de plomb, l'acide frangulique se trouvant dans le dernier précipité. On délaye ce dernier dans l'alcool, on sursature la solution par l'hydrogène sulfuré, on porte à l'ébullition et on filtre. On lave le dépôt à la benzine et on le purifie par plusieurs cristallisations dans l'alcool.

Le rendement est très faible, car on n'obtient que quelques grammes de produit en opérant sur 25 kilogr. d'écorce.

L'acide frangulique se sépare de l'alcool bouillant en aiguilles orangées, groupées en étoiles. Le dépôt se fait-il lentement, il est en aiguilles ou en tables quadratiques ; il fond à 252-254° et se sublime déjà à une température inférieure.

Il se dissout très peu dans l'eau bouillante, qui prend une teinte rougeâtre. Sa solution potassique, qui est d'un rouge cerise, est décolorée par la poudre de zinc, mais elle reprend à l'air sa coloration primitive.

Chauffé avec de la poudre de zinc, il donne de l'anthracène.

A 100°, il retient encore de l'eau de cristallisation, qu'il perd à 180°.

Sa solution ammoniacale fournit avec le chlorure de baryum un précipité rouge.

Le *diacétate, acide diacétylfrangulique*, $C^{28}H^{4}O^{4}(C^{4}H^{4}O^{4})^{2}$, s'obtient en chauffant à 150° l'acide frangulique avec un excès d'anhydride acétique.

Ce dérivé exige pour se dissoudre 300 p. d'alcool bouillant, véhicule qui l'abandonne par le refroidissement en lamelles brillantes, qui sont des prismes rectangulaires obliques, fusibles à 184°. L'ammoniaque le dissout lentement, avec une coloration rouge.

Il se prête très bien à la purification de l'acide frangulique, en raison de sa faible solubilité dans l'alcool bouillant et de son dédoublement facile par les alcalis.

L'*acide dibromofrangulique* $C^{28}H^{6}Br^{2}O^{8}$, est une poudre cristalline, en aiguilles microscopiques d'un jaune pâle, très peu soluble dans l'alcool froid. On le prépare directement au moyen du brome et d'une dissolution alcoolique d'acide frangulique (Faust).

L'*acide difrangulique*, $C^{56}H^{18}O^{18}$, ne diffère, selon Faust, de l'acide frangulique que par un équivalent d'eau. Il fond à 245.250° et cristallise avec deux molécules d'eau qu'il perd à 120° :

Acide frangulique cristal . . . . $C^{28}H^{8}O^{8} + 3HO$

— difrangulique . . . . $C^{56}H^{18}O^{18} + 2H^{2}O^{2}$.

III

TRIOXYANTHRAQUINONS.

Formule { Équiv. $C^{28}H^{8}O^{10}$
{ Atom. $C^{14}H^{8}O^{5} = C^{14}H^{5}(OH)^{3}O^{2}$.

Ces corps dérivent, en général, des dioxyanthraquinons par oxydation au moyen de la potasse fondante. Ce sont des matières colorantes, à la manière de l'alizarine.

Actuellement, on connaît six corps répondant à la formule $C^{28}H^{8}O^{10}$: l'anthragallol, la purpurine, l'anthrapurpurine, la flavopurpurine, l'oxychrysazine et le trioxyanthraquinon de Diehl.

Pour expliquer ces isoméries, les atomistes admettent que les trois oxydryles sont diversement groupés dans les deux noyaux benziniques : tantôt dans les mêmes noyaux, comme dans l'anthragallol, la purpurine ; ou dans deux noyaux différents, comme la flavopurpurine.

I. ANTHRAGALLOL.

Formule { Equiv. $C^{28}H^8O^{10}$
{ Atom. $C^{14}H^8O^5 = C^6H^4(CO)^2.C^6H(OH)^3$
[OH : OH : OH = 1 : 2 : 3]

Les acides oxybenzoïques fournissent, comme on l'a vu précédemment, des dérivés anthraquinoniques sous l'influence de l'acide sulfurique. C'est ainsi que l'acide *m.*-oxybenzoïque engendre simultanément, par polymérisation, trois dioxyanthraquinons; que l'acide gallique, ou acide trioxybenzoïque, donne de l'acide rufigallique; que l'acide benzoïque lui-même, en présence de l'anhydride phosphorique, donne naissance à de petites quantités d'anthraquinon, etc.

Lorsqu'on traite un mélange d'acides benzoïque et gallique par l'acide sulfurique, on obtient un isomère de la purpurine, *l'anthragallol*, dans lequel on admet que les trois oxydryles occupent les mêmes positions que dans le pyrogallol.

Pour préparer l'anthragallol, on ajoute 20 p. d'acide sulfurique concentré à un mélange de 1 p. d'acide gallique et 2 p. d'acide benzoïque. La réaction commence vers 70°, température que l'on maintient pendant quelques heures, puis on chauffe jusqu'à 125°. On verse alors le produit dans l'eau, on lave le précipité et on l'épuise par l'alcool bouillant. Il se dépose par le refroidissement des cristaux qu'on purifie par de nouvelles cristallisations dans de l'alcool additionné d'acide acétique :

$$C^{14}H^6O^4 + C^{14}H^6O^{10} = 2H^2O^2 + C^{28}H^8O^{10}.$$

Seuberlich a encore obtenu l'anthragallol en faisant réagir 50 p. d'acide sulfurique sur un mélange formé de 1 p. de pyrogallol et de 2 p. d'anhydride phtalique :

$$C^{12}H^6O^6 + C^{16}H^4O^6 = H^2O^2 + C^{28}H^8O^{10}.$$

Le mélange se colore d'abord en vert, puis en jaune brun vers 150°.

A 160°, la réaction est terminée et le produit est purifié comme précédemment. On obtient environ 50 pour 100 du rendement théorique.

L'anthragallol cristallise par sublimation en aiguilles rouges, sans passer par la fusion. Il est très peu soluble dans l'eau, le chloroforme, le sulfure de carbone, soluble dans l'alcool et dans l'éther, l'acide acétique, avec une couleur brune. Il se dissout dans l'acide sulfurique concentré, ainsi que dans une solution bouillante d'alun; mais cette dernière laisse déposer par le refroidissement une laque alumineuse en flocons bruns.

Les alcalis caustiques le dissolvent avec une coloration verte, qui passe au jaune brun à l'air, et qui ne se modifie pas à l'ébullition, à l'abri du contact de l'air. La solution ammoniacale, qui est d'un brun verdâtre, devient bleue à l'ébullition; les acides en précipitent des flocons bruns, qui cristallisent dans l'alcool en aiguilles brillantes, presque noires.

Des solutés alcooliques d'anthragallol et d'acétate de plomb fournissent un préci-

pité brun violet, qui donne à l'analyse des nombres se rapprochant de la formule

$$C^{28}H^{4}Pb^{4}O^{10}.C^{4}HO^{4}.$$

Bouilli avec 10 fois son poids d'anhydride acétique, l'anthragallol engendre un *dérivé triacétylé*, $C^{28}H^{2}O^{4}(C^{4}H^{4}O^{4})^{3}$; en atomes :

$$C^{20}H^{14}O^{8} = C^{14}H^{5}(C^{2}H^{3}O)^{3}O^{5},$$

composé qui cristallise dans l'acide acétique bouillant en aiguilles jaune clair, fusibles à 171-173°, insoluble dans l'eau et dans les lessives alcalines étendues.

Par une ébullition prolongée avec l'acide nitrique, l'anthragallol se transforme en acide pthalique.

Réduit par l'amalgame de sodium, il donne un corps qui paraît être l'alizarine, laquelle fournit à son tour par oxydation un produit qui semble identique avec la purpurine.

II. PURPURINE.

Formule { Equiv. $C^{28}H^{8}O^{10}$
Atom. $C^{14}H^{8}O^{5} = C^{6}H^{4}(CO)^{2}.C^{6}H(OH)^{3}$.
[OH : OH : OH = 1 : 2 : 4]

La purpurine est une matière colorante qui accompagne l'alizarine, à l'état de glucoside, dans la racine de garance.

Les premiers indices de la présence dans cette racine d'une matière colorante, autre que l'alizarine, ont été fournis par Colin et Robiquet, dès l'année 1826. Plus tard, ces indications ont été confirmées par les recherches de Gaultier de Claubry et Person, Ruge et Debus, Wolff et Strecker, Kopp, Schützenberger et Scheffert, etc. Plus récemment, la purpurine a été l'objet d'une étude approfondie de la part de plusieurs chimistes, notamment de Diehl, de Lalande, Perger, Liebermann et Giesel, Schunck et Roemer, Rosenstiehl.

Elle prend naissance dans plusieurs circonstances :

1° En oxydant l'alizarine (de Lalande) ou la quinizarine (Baeyer et Caro) avec 1 p. de peroxyde de manganèse et 8 à 10 p. d'acide sulfurique, à la température de 160°;

2° Dans la fusion de l'acide alizarine-purpurosulfonique par la potasse caustique (Perger);

3° Lorsqu'on chauffe à 200° avec de la potasse le tribromanthraquinon (Diehl) ;

4° Elle se forme, en petite quantité, à côté de la quinizarine, dans l'attaque à chaud par l'acide sulfurique d'un mélange de *p.*-chlorophénol et d'acide phtalique (Liebermann et Giesel);

5° L'acide purpurinocarbonique se dédouble aisément par la chaleur en acide carbonique et en purpurine.

Robiquet et Colin ont préparé les premiers la purpurine en traitant la garance d'Avignon par l'acide sulfurique concentré, en évitant une trop grande élévation

de température. Le charbon sulfurique, ainsi obtenu, est lavé, puis bouilli pendant un quart d'heure avec une solution d'alun; le liquide est filtré bouillant : additionné d'acide sulfurique, il laisse déposer des flocons rouges, qu'on lave à l'eau distillée.

Ce procédé, qui est fondé sur la plus grande solubilité de la purpurine dans l'alun que l'alizarine, ne donne pas un produit pur.

On doit à Kopp un procédé élégant qui permet de séparer complètement la purpurine de l'alizarine. On traite la garance d'Alsace par une solution d'acide sulfureux, qui dissout les pigments colorés à l'état de glucosides. Le liquide jaune qui en résulte étant filtré, additionné de 3 pour 100 d'acide chlorhydrique et chauffé à 60°, laisse déposer des flocons rouges, sans trace d'alizarine.

Ce produit, connu sous le nom de *purpurine commerciale*, est sublimé dans de petits creusets de porcelaine chauffés au bain de sable et recouverts d'une feuille de papier à filtrer : la purpurine seule se sublime, en laissant un volumineux dépôt de charbon.

On peut aussi chauffer à 200°, en tubes scellés, la purpurine commerciale, préalablement lavée à l'alcool tiède. Après le refroidissement, on isole de longues et belles aiguilles de purpurine.

Les extraits de garance, qui se préparent en épuisant la poudre de garance de diverses manières, sont généralement constitués en grande partie par un mélange d'alizarine et de purpurine. Pour les utiliser à la préparation de cette dernière, on s'appuie sur ce fait que celle-ci a des propriétés acides plus énergiques que l'alizarine. Si donc un semblable extrait est délayé dans l'eau et bouilli avec une quantité d'alcali insuffisant pour la saturation, le liquide filtré sera rouge et donnera par les acides un précipité floconneux de purpurine, dont on achèvera la purification au moyen d'une solution bouillante d'alun, puis par des cristallisations dans l'alcool.

Auerbach conseille de dissoudre le mélange et de faire passer un courant d'acide carbonique, qui précipite seulement l'alizarine.

Lorsqu'on ajoute une petite quantité d'un sel d'alumine ou de magnésie et d'une trace d'un sel calcique à une solution de purpurine dans de l'eau rendue très légèrement alcaline par l'ammoniaque, le liquide prend une belle teinte rouge et présente deux fortes bandes d'absorption entre les raies D et E, *e* et F ; souvent on observe une troisième raie plus faible vers F. Mais si la concentration est trop forte, ces bandes se réunissent en une seule. La solution sulfurique présente une troisième raie d'absorption dans le jaune.

Une solution de purpurine dans les alcalis est très sensible à la lumière et ne tarde pas à se décolorer lorsqu'on l'expose à l'action des rayons solaires, par suite de la destruction de la matière colorante. On a utilisé cette propriété pour déceler des traces d'alizarine à l'état de mélange. A cet effet, la décoloration étant effectuée on acidifie avec de l'acide chlorhydrique et on agite avec de l'éther qui s'empare de l'alizarine (Schunck, Roemer).

La purpurine cristallise dans l'alcool faible en aiguilles d'un rouge orange, d'une teinte plus rouge que celle de l'alizarine, retenant une molécule d'eau de cristallisation qu'elle perd à 100°. Elle commence à se sublimer vers 150° et fond à 253° (Sch. et R.), à 256° (Diehl); elle se décompose alors partiellement et laisse

un résidu charbonneux. Les cristaux sublimés sont ordinairement groupés en belles barbes de plumes qui, dissoutes dans l'alcool bouillant, se déposent par le refroidissement en magnifiques aiguilles d'un rouge orangé, pouvant atteindre plus d'un centimètre de longueur ; avant la sublimation, on n'obtient que de très petites aiguilles groupées.

Elle est peu soluble dans l'eau, un peu plus cependant que l'alizarine ; ce soluté, qui est jaune, ne présente pas de bandes d'absorption. Elle est soluble dans l'alcool bouillant, l'éther, le sulfure de carbone, la benzine bouillante, l'acide acétique, la glycérine, l'acide sulfurique concentré, etc.

Les alcalis, ainsi que les carbonates alcalins et même la plupart des sels à réaction alcaline, la dissolvent avec une coloration rouge pourpre, caractéristique, bien distincte de la nuance bleuâtre des solutions alcalines d'alizarine, ce qui permet de déceler la présence de cette dernière dans la proportion d'un dixième. Ces solutions alcalines présentent deux raies d'absorption dans le vert. Elle est beaucoup plus soluble que l'alizarine dans une solution bouillante d'alun.

Elle est à peine soluble dans la soude alcoolique, insoluble dans les eaux de chaux et de baryte, bases avec lesquelles elle fournit une laque pourpre.

Les combinaisons de la purpurine avec les alcalis sont donc solubles dans l'eau, tandis que les bases alcalino-terreuses, terreuses et métalliques donnent des laques insolubles ou peu solubles. Les sels alcalins sont rouge foncé en solution et presque noirs à l'état sec.

Le *sel de sodium*, qui cristallise en belles aiguilles, s'obtient en saturant, à l'aide d'une solution alcoolique de soude, de la purpurine délayée dans de l'alcool, puis en ajoutant un peu d'éther.

La purpurine est oxydée par l'acide azotique avec production d'acide phtalique.

Chauffée avec de la limaille de zinc, elle fournit de l'anthracène.

Les agents réducteurs, comme l'amalgame de sodium, l'acide iodhydrique, la ramènent à l'état de purpuroxanthine.

Elle teint facilement les mordants dans l'eau distillée. Les mordants d'alumine se teignent en violet rouge, mais les nuances ne sont pas définitives : les opérations du savonnage et de l'avivage les épurent sans les modifier, tandis que l'eau de savon bouillante leur fait subir un virage remarquable, car elles perdent ce qu'elles avaient de violacé et le rouge prend beaucoup d'éclat. L'alizarine seule donne le violet. Cependant, avec un mélange des deux matières colorantes, on peut obtenir le violet seul en faisant intervenir l'action des sels calcaires, qui précipitent la purpurine à l'état insoluble (Rosenstiehl).

La purpurine fournit des dérivés qui ont été signalés par Schützenberger et Schiffert, Schunck et Roemer, Plath et Liebermann.

L'*éther diéthylé*, $C^4H^4[C^4H^4(C^{28}H^8O^{10})$, en atomes,

$$C^{18}H^{16}O^{10} = C^{14}H^6O^{10}(C^2H^5)^2,$$

se prépare en chauffant à 180°, en présence de l'alcool, un mélange de purpurine, de soude et d'iodure d'éthyle. Il se fait de l'iodure de sodium et il se dépose des grains cristallins rouges, peu solubles dans l'alcool.

Le *triacétate*, $C^{40}H^{14}O^{16} = C^{28}H^2O^4(C^4H^4O^4)^3$; en atomes,

$$C^{20}H^{14}O^8 = C^{14}H^5(C^2H^3O)^3O^5,$$

cristallise en aiguilles jaunes, fusibles à 192-193° (Liebermann), à 198-200° (Schunck et Roemer).

La *purpurine monobromée*, $C^{28}H^7BrO^{10}$, a été obtenue directement par Schunck et Roemer, au moyen du brome, à une température de 150-200°; elle prend encore naissance en décomposant par le brome l'acide purpurinocarbonique, mis en suspension dans l'eau bouillante.

Elle cristallise dans l'acide acétique en aiguilles rouges, fusibles à 276° (Sch. et R.) ; elle est moins soluble que la purpurine dans l'alcool et dans l'acide acétique glacial.

La *purpurinamide* de Schutzenberger, *purpuréine* de Stenhouse, $C^{28}H^9AzO^8$, en atomes,

$$C^{14}H^9AzO^4 = C^6H^4(CO)^2.C^6H(AzH^2)(OH)^2[OH : OH : AzH^2 = 1 : 3 : 4],$$

a été d'abord préparée en chauffant pendant quelque temps à 90° une solution ammoniacale de purpurine, en présence d'un excès d'ammoniaque. Elle se forme encore lorsqu'on chauffe l'acide purpurinocarbonique avec de l'ammoniaque aqueuse :

$$C^{28}H^8O^{10} + AzH^3 = H^2O^2 + C^{28}H^7(AzH^2)O^8.$$

Elle est en aiguilles brunes, brillantes, à peine solubles dans le sulfure de carbone et les acides étendus froids, un peu mieux dans l'eau et dans l'éther, facilement dans l'alcool et dans l'eau bouillante. Sa solution sulfurique est précipitée par l'eau. La solution alcoolique, traitée par l'acide nitreux, donne de la purpuroxanthine.

III. ANTHRAPURPURINE.

Syn. : *Isopurpurine. — Acide oxyisoanthraflavique.*

Perkin a donné le nom d'*anthrapurpurine* à un isomère de la purpurine contenue dans l'alizarine artificielle brute. On dissout celle-ci dans une dissolution étendue de carbonate de soude et on agite le soluté avec de l'alumine récemment précipitée, afin d'enlever l'alizarine à l'état de laque insoluble, tandis que le corps cherché passe dans la liqueur filtrée, d'où on le précipite par l'acide chlorhydrique. On opère la purification par un traitement à l'alcool bouillant et par cristallisation dans l'acide acétique glacial.

L'anthrapurpurine prend naissance dans plusieurs réactions :

1° En faisant fondre avec la soude l'acide β-anthraquinon disulfonique (Perkin et Caro) ;

2° En chauffant à 135° 1 p. d'acide isoanthraflavique avec 10 p. de potasse et 5 p. d'eau (Schunck et Roemer, Rosenstiehl).

3° En faisant fondre avec la potasse le benzdioxyanthraquinon (Sch. et R.).

4° Elle se forme encore, avec un peu de flavapurpurine, lorsqu'on traite par la potasse l'α-dibromanthraquinon (Perkin).

L'anthrapurpurine cristallise en aiguilles orangées qui se subliment vers 170° en cristaux rhombiques, insolubles dans la benzine, peu solubles dans l'eau, l'éther,

le chloroforme. Elle se dissout dans les alcalis avec une coloration violette et le soluté présente des raies d'absorptions analogues à celle de l'alizarine. L'eau de baryte, surtout à chaud, la dissout notablement, avec une coloration violette caractéristique.

Par oxydation avec l'acide nitrique concentré, elle engendre de l'acide oxalique, mais point d'acide phtalique.

Chauffée à 150° avec de l'acide acétique, elle fournit un *dérivé triacétylé*, $C^{28}H^{2}O^{4}(C^{4}H^{4}O^{4})^{3}$; en atomes,

$$C^{20}H^{14}O^{8} = C^{14}H^{5}(C^{2}H^{3}O)O^{5}.$$

Ce dérivé est en cristaux d'un jaune pâle, fusibles à 220-225°. Il est peu soluble dans l'alcool et dans l'acide acétique glacial, les alcalis le saponifient en reproduisant ses générateurs.

Le *tribenzoate*, $C^{28}H^{2}O^{4}(C^{14}H^{6}O^{4})^{3}$, est en cristaux jaunes, fusibles à 183-185° (Perkin).

L'*anthrapurpurinamide*, *amidoalizarine* de Perkin, n'est autre chose que l'acide isoamidoanthraflavique :

$$C^{28}H^{8}O^{10} + AzH^{3} + H^{2}O^{2} = C^{28}H^{9}AzO^{8}.$$

Lorsqu'on chauffe à 100°, en vase clos, une solution ammoniacale d'anthrapurpurine, on obtient un liquide bleu indigo dont les acides précipitent un produit violet rougeâtre, redissoluble en bleu dans l'ammoniaque. Ce corps, qui est peu stable, régénère aisément l'anthrapurpurine, teint les mordants d'alumine en violet rougeâtre, les mordants de fer faibles en bleu indigo.

Si l'on chauffe la solution ammoniacale à 160-180°, la couleur bleue passe au violet rougeâtre et l'addition de l'acide chlorhydrique détermine la formation d'un précipité brun chocolat, que l'eau de baryte dissout avec une teinte brun violacé; précipité de cette solution par un acide et dissous dans l'alcool, ce composé fournit à l'évaporation des croûtes cristallines d'un noir verdâtre, ayant pour formule $C^{28}H^{9}AzO^{8}$.

L'anthrapurpurinamide est à peine soluble dans l'eau. Elle se dissout dans les alcalis avec une coloration pourpre, donne avec l'eau de baryte un sel soluble d'une couleur pourpre. Elle est assez stable, car elle résiste à l'action d'une lessive alcaline, même bouillante.

IV. FLAVOPURPURINE.

Cet isomère a été découvert par Schunck et Roemer en attaquant l'acide anthraflavique par la potasse en fusion. On arrive au même résultat en traitant de la même manière l'acide β-anthraquinon disulfonique (Caro).

La flavopurpurine se dépose dans l'alcool en aiguilles anhydres, jaune d'or, sublimables, fondant au-dessus de 330°. Elle est peu soluble dans l'eau bouillante et dans l'éther ; elle se dissout dans l'acide acétique bouillant, qui l'abandonne par refroidissement en aiguilles étoilées ; dans l'acide sulfurique, avec une couleur

rouge brune. La solution potassique est plus rouge que celle de l'anthrapurpurine, moins rouge que celle de la purpurine; elle devient d'un rouge pur par la dilution, mais cette coloration disparaît à la longue. La baryte bouillante ne la dissout que difficilement, en se colorant en rouge violet; avec l'ammoniaque et le carbonate de sodium, on a des dissolutions d'un jaune rouge, qui ne présentent pas de bandes d'absorption dans le premier cas. Sa solution alcaline présente des bandes d'absorption, comme l'anthrapurpurine et l'alizarine, mais l'une est plus éloignée du rouge et l'autre est dans le bleu.

L'acétate de plomb alcoolique donne avec la flavopurpurine un précipité rouge brun, très peu soluble dans un excès de réactif; l'acétate de cuivre colore la solution en rouge.

Les composés suivants, décrits par Schunek et Roemer, démontrent l'isomérie de la flavopurpurine avec l'isopurpurine.

Le *dérivé diacétylé, diacétyle-flavopurpurine*, $C^{28}H^{4}O^{6}(C^{4}H^{4}O^{4})^{2}$, en atomes,

$$C^{18}H^{12}O^{2} = C^{14}H^{6}(C^{2}H^{3}O)^{2}O^{5},$$

se forme en dissolvant la flavopurpurine dans l'anhydride acétique bouillant. La solution se prend par le refroidissement en un magma de lamelles jaunes d'or, peu solubles dans l'acide acétique, encore moins dans l'alcool, très solubles dans la benzine. Il fond à 238° et commence à se sublimer vers 160° en aiguilles rouges.

Les alcalis et les carbonates alcalins le saponifient.

Le *dérivé triacétylé*, $C^{28}H^{2}O^{4}(C^{4}H^{4}O^{4})^{3}$, en atomes,

$$C^{20}H^{14}O^{8} = C^{14}H^{6}(C^{2}H^{3}O)^{3}O^{5},$$

se rencontre dans les eaux mères de la préparation précédente; on l'obtient plus facilement en chauffant le diacétate avec de l'anhydride acétique, à une température de 180-200°.

Il est plus soluble que le précédent dans l'acide acétique. Il cristallise en aiguilles d'un jaune de soufre, fondant à 195-196° et commençant à se sublimer dès la température de 150°.

Il est insoluble dans la potasse.

Le *dibenzoate*, $C^{28}H^{4}O^{6}(C^{14}H^{6}O^{4})^{2}$; en atomes,

$$C^{28}H^{16}O^{7} = C^{14}H^{6}(C^{7}H^{5}O)^{2}O^{5},$$

se prépare en traitant la flavopurpurine par le chlorure de benzoyle.

Il cristallise dans l'acide acétique en aiguilles jaune clair, groupées en étoiles, fusibles à 208-210°, peu solubles dans l'alcool.

La *tribromoflavopurpurine*, $C^{28}H^{5}Br^{3}O^{10}$, se prépare en ajoutant du brome à une dissolution acétique chaude de flavopurpurine.

Elle se dépose par le refroidissement en aiguilles jaune orange, fusibles à 284°, peu solubles à froid dans l'acide acétique, sa solution dans la soude caustique est jaune et présente le même spectre d'absorption, mais plus faible, que la solution alcaline d'alizarine.

V. OXYCHRYSAZINE.

Syn. : *Oxyanthrarufine.*

Se prépare en faisant fondre avec 6 p. de potasse la chrysazine (Liebermann), l'anthrarufine (Schunck et Roemer), ou les acides ξ et ρ anthraquinondisulfoniques de Liebermann et Dehnst.

Elle cristallise en aiguilles rouges, sublimables, très peu solubles dans l'alcool, solubles dans la potasse avec une coloration violette, qui passe au bleu en présence d'un excès de réactif. Elle donne avec l'eau de baryte un précipité bleu, insoluble; avec l'acide sulfurique, un soluté qui présente deux raies d'absorption dans le vert, et entre le bleu et le violet.

Le *triacétate*, $C^{40}H^{14}O^{16} = C^{28}H^{2}O^{4}(C^{4}H^{4}O^{4})^{3}$; en atomes,

$$C^{20}H^{14}O^{8} = C^{14}H^{5}(C^{2}H^{3}O)^{3}O^{5},$$

cristallise en aiguilles jaunes.

VI. TRIOXANTHRAQUINON.

Lorsqu'on chauffe à 210° le tétrabromanthraquinon avec 10 fois son poids de soude caustique, on obtient un trioxanthraquinon qui ne possède aucune propriété colorante et qui paraît différer de tous ceux qui précèdent.

Il cristallise en aiguilles brun clair, solubles dans l'alcool, l'acide sulfurique, ainsi que les alcalis, avec une coloration rouge brun.

IV

TÉTRAOXYANTHRAQUINON.

Formules { Équiv. . . . . $C^{28}H^{8}O^{12}$
{ Atom. . . . . $C^{14}H^{8}O^{6} = C^{14}H^{4}(OH)^{4}O^{2}$

I. OXYPURPURINE.

D'après Diehl, lorsqu'on fond le tribromothranquinon avec de la soude, la réaction se fait en plusieurs phases : on obtient successivement du dibromoxyanthraquinon $C^{28}H^{6}Br^{2}O^{6}$, de la bromalizarine $C^{28}H^{7}BrO^{8}$, enfin de la purpurine $C^{28}H^{8}O^{10}$.

Le premier de ces produits se forme lorsqu'on traite à 140° le tribromanthraquinon avec 10 p. de son poids de soude et un peu d'eau. A partir de 140°, la masse fondue se colore de plus en plus, et, vers 180°, le produit est surtout con-

stitué par de la bromalizarine; vers 215°, on obtient de la purpurine, avec un rendement de 75 à 80 pour 100.

En employant la potasse au lieu de la soude, la substitution du brome est plus rapide et elle est complète vers 200°, mais le rendement en purpurine n'est guère que de 60 pour 100, par suite de la formation d'*une oxypurpurine*, $C^{28}H^{8}O^{12}$.

Cette oxydation de la purpurine par la potasse caustique commence vers 210° et se complète vers 240°. La masse fondue se dissout alors dans l'eau avec une couleur rouge brun et son soluté alcoolique donne par les acides un précipité de même couleur. On opère la purification en passant par le dérivé acétylé, qu'on saponifie ensuite à la manière ordinaire.

L'oxypurpurine ne fond pas encore à 290°. Elle se dissout dans les alcalis avec une couleur rouge brun; elle se dissout également dans l'acide acétique, qui l'abandonne en petits mamelons bruns par une évaporation lente. Elle est à peine soluble dans l'eau et dans l'alcool.

Elle ne teint que faiblement les mordants.

Le dérivé acétylé, qui se forme vers 220° avec l'anhydride acétique, fond au delà de 240° (Diehl).

II. ANTHRACHRYSONE.

Formules { Équiv. . . . $C^{28}H^{8}O^{12} + 2H^{2}O^{2}$
Atom. . . . $C^{14}H^{8}O^{6} + 2H^{2}O = (OH)^{2}.C^{6}H^{2}CO)^{2}.C^{6}H^{1}(OH)^{2} + 2H^{2}O^{2}$.

Barth et Senhofer ont donné ce nom au corps jaune, cristallin, qu'on obtient en soumettant à la distillation sèche l'acide dioxybenzoïque, dérivant de l'acide disulfobenzoïque :

$$2C^{14}H^{6}O^{8} = 2H^{2}O^{2} + C^{28}H^{8}O^{12}.$$

Il est préférable de chauffer cet acide avec quatre fois son poids d'acide sulfurique, à une température comprise entre 120 et 140°. La masse, qui se colore en rouge sang, devient pâteuse par le refroidissement. L'addition d'eau en sépare une poudre vert foncé, qu'on lave par décantation avec de l'eau acidulée par l'acide chlorhydrique; après l'avoir séchée à l'air, on la dissout dans une grande quantité d'alcool et on précipite par l'eau des flocons jaunes vert, que l'on reprend par l'alcool. On fait bouillir la solution alcoolique avec du noir animal lavé, on précipite par l'eau, qui sépare cette fois des flocons cristallins d'un jaune pur. On en obtient environ la moitié du poids de l'acide employé.

L'anthrachrysone fond au-dessous de 300°. Elle est insoluble dans l'eau et dans le sulfure de carbone, peu soluble dans l'alcool, encore moins dans la benzine et dans l'éther; par contre, elle se dissout bien dans l'acide acétique. Séchée à l'air, elle retient de l'eau de cristallisation, qu'elle perd à 100°.

La potasse en fusion l'altère profondément, avec production de matières ulmiques. Distillée avec la poudre de zinc, elle fournit de l'anthracène.

Elle donne avec les mordants de fer une teinte brunâtre; avec ceux d'alumine, une belle couleur rouge, un peu mate.

Elle s'unit aux alcalis pour former de véritables sels.

Le *sel de baryum* $C^{28}H^{7}BaO^{12} + 11Aq$, perd son eau de cristallisation à 160°; on le prépare en faisant bouillir l'anthrachrysone avec de l'eau et du carbonate de baryum récemment précipité ; la liqueur filtrée laisse déposer par le refroidissement le sel sous forme de flocons cristallins, d'un rouge foncé.

Lorsqu'on chauffe l'anthrachrysone avec de l'eau de baryte, non en excès, on obtient, après filtration et par concentration, la même combinaison en aiguilles d'un rouge foncé, peu solubles dans l'eau ; leur solution aqueuse est décomposable par l'acide carbonique libre.

Le *sel barytique*, $C^{28}H^{6}Ba^{2}O^{12}$, s'obtient en traitant le sel ammoniacal par le chlorure de baryum. Il cristallise en aiguilles rouges.

Le *sel calcique*, qu'on prépare par double décomposition avec la solution ammoniacale, est en aiguilles microscopiques, insolubles dans l'eau.

Les *sels de magnésium* et d'*aluminium* sont des précipités rouges, amorphes, à peine solubles dans l'eau.

Les *sels de cuivre* et d'*argent* sont bruns, amorphes, insolubles dans l'eau.

Les atomistes admettent que l'anthrachrysone, d'après son mode de formation, est un tétraoxyanthraquinon dont les quatre hydroxyles sont également partagés entre les deux noyaux benzéniques.

II. Rufiopine.

Anderson a signalé la formation d'une matière colorante en faisant réagir l'acide sulfurique concentré sur l'acide opianique. Cette réaction, qui a été examinée à nouveau par Liebermann et Chojnacki, conduit à la synthèse d'un tétraoxyanthraquinon.

$$2C^{20}H^{10}O^{12} + 6S^{2}H^{2}O^{8} = 4SH(C^{2}H^{3})O^{8} + 2S^{2}O^{4} + 4H^{2}O^{2} + 2C^{2}O^{4} + C^{28}H^{8}O^{12}.$$

Pour obtenir ce dérivé, on chauffe à 180° l'acide opianique avec trente fois son poids d'acide sulfurique. En versant dans l'eau la solution, alors qu'elle possède une teinte violette, il se précipite des flocons noirs qu'on purifie par dissolution dans la soude, précipitation par un acide et cristallisation dans l'éther.

La rufiopine est en grains cristallins d'un jaune rougeâtre, partiellement sublimables en cristaux rouge orange. Elle est très peu soluble dans l'eau, l'éther, la benzine, le chloroforme, un peu mieux dans l'alcool et dans l'acide acétique glacial.

La solution potassique est d'un rouge violacé ; même caractère avec l'acide sulfurique. Les solutions ammoniacales donnent avec les chlorures de calcium et de baryum des précipités violacés.

La potasse aqueuse ne lui fait éprouver aucune altération.

Chauffée au rouge avec de la poudre de zinc, elle fournit un sublimé d'anthracène.

Les teintes qu'elle communique aux mordants se rapprochent plus de celles de l'acide rufigallique que de celles de l'alizarine.

V

HEXAOXYANTHRAQUINON.

Formules { Équiv. . . . $C^{28}H^{8}O^{16} + 2H^{2}O^{2}$
Atom . . . . $C^{14}H^{8}O^{8} + 2H^{2}O = (OH)^{3}.C^{6}H.(CO)^{2}.C^{6}H(OH)^{3} + 2H^{2}O.$

Syn. : *Acide rufigallique.*

Ce corps a été découvert en 1836 par Robiquet en soumettant l'acide gallique à l'action de l'acide sulfurique :

$$2C^{14}H^{6}O^{10} = 2H^{2}O^{2} = C^{28}H^{8}O^{16}.$$

Il prend encore naissance, d'après Schiff, lorsqu'on chauffe l'éther de cet acide avec l'acide sulfurique.

Lorsqu'on ajoute à 5 p. d'acide sulfurique concentré 1 p. d'acide gallique, il se produit peu à peu une bouillie cristalline qui, doucement chauffée, perd sa consistance, devient jaunâtre et finalement d'un rouge cramoisi. A 140°, la masse devient gluante et dégage de l'acide sulfureux. En la laissant refroidir et en la versant goutte à goutte dans de l'eau, il se produit un abondant précipité rouge brun, en partie floconneux, en partie cristallin. La portion cristalline, séparée par lévigation, est lavée sur un filtre. Elle représente 50 à 70 pour 100 du poids de l'acide gallique primitivement employé (Robiquet). Loen a remarqué que la transformation a lieu à la température du bain-marie et que la solution sulfurique, qui prend une teinte rouge pourpre, abandonne de l'acide rufigallique par une affusion d'eau.

L'acide rufigallique cristallise en grains d'un rouge kermès, peu solubles dans l'eau, facilement dans l'alcool et dans l'éther. Il se dissout dans la potasse étendue, à laquelle il communique une coloration violette ; avec la potasse concentrée et en excès, il développe une coloration bleu indigo. L'ammoniaque le colore en rouge et l'acide sulfurique se comporte de la même manière.

Chauffé fortement, il se décompose en partie, tandis qu'une autre portion se sublime en petits cristaux prismatiques, d'un rouge de cinabre.

Il fournit avec les mordants des teintes analogues, mais moins vives que celles qu'on obtient avec la garance.

Chauffé au rouge avec la poudre de zinc, il donne de l'anthracène.

Le brome et le perchlorure de phosphore agissent plus ou moins profondément sur lui, en fournissant des produits complexes dont l'étude reste à faire.

L'acide nitrique, par oxydation, le transforme en acides carbonique et oxalique.

L'amalgame de sodium le réduit et le ramène à l'état d'alizarine (Widmann), tandis que le mélange d'étain et d'acide chlorhydrique est sans action.

Chauffé avec de l'acide iodhydrique, il donne également des produits de réduction plus ou moins résineux, encore mal connus, notamment un produit de réduction répondant à la formule $C^{28}H^{10}O^{14}$.

Fondu avec la potasse, il engendre un dérivé diphénylique $C^{18}H^{18}O^{12}$, les acides

m-oxybenzoïques et γ-oxyisophtalique, accompagnés de très petites quantités d'acides salicylique et oxytéréphtalique.

Distillé sur de la chaux et de la baryte, il fournit un carbure d'hydrogène, probablement de la naphtaline (Klobukowski).

L'acide rufigallique engendre plusieurs dérivés, qui ont été surtout étudiés par Klobukowski.

L'éther tétraméthylé, $4C^2H^2(C^{28}H^8O^{16})$; en atomes,

$$C^{18}H^{16}O^8 = C^{14}H^4(CH^3)^4O^8,$$

s'obtient en chauffant à 150° l'acide rufigallique avec de la potasse, de l'iodure de méthyle et de l'esprit-de-bois.

Lamelles brillantes, fusibles à 220°, insolubles dans l'éther, peu solubles dans l'alcool bouillant, facilement dans l'acide acétique et l'éther acétique. Il ne se dissout qu'à chaud dans les alcalis concentrés, avec une couleur rouge ; sa solution sulfurique, qui est rouge cramoisi, précipite par l'eau des flocons jaunes.

L'éther tétraéthylé $4C^4H^4(C^{28}H^8O^{16})$; en atomes,

$$C^{22}H^{24}O^8 = C^{14}H^4(C^2H^5)^4O^8,$$

cristallise dans l'alcool en aiguilles rouge rubis, qui fondent un peu au-dessus de 180°. Il est peu soluble dans l'alcool bouillant, l'éther et les lessives alcalines, assez soluble dans la benzine, le chloroforme, le sulfure de carbone.

L'éther hexaéthylé, $6C^4H^4(C^{28}H^8O^{16})$, prend naissance lorsqu'on chauffe le corps précédent à 120° avec de la potasse et de l'iodure d'éthyle.

Aiguilles d'un jaune orangé, fondant un peu au-dessus de 160°, très solubles dans l'éther, la benzine, le sulfure de carbone, l'acide acétique bouillant, l'alcool absolu, insolubles dans les alcalis.

Le monochloracétate ou acide chloracétyl-rufigallique,

$$C^{28}H^6O^{14}(C^4H^3ClO^4),$$

en atomes,

$$C^{16}H^9ClO^9 = C^{14}H^7(C^2H^2ClO)O^8,$$

s'obtient en chauffant au colobateur 80 p. de chlorure acétique avec 10 p. d'acide rufigallique, tant qu'il se dégage de l'acide chlorhydrique. Il se forme une masse jaunâtre qu'on sépare par filtration, puisqu'on lave d'abord à froid et ensuite à chaud avec de l'acide acétique. A l'ébullition, ce dernier dissout une petite quantité de produit, qu'il abandonne par le refroidissement en aiguilles microscopiques.

Ce dérivé chloracétylé est insoluble dans l'eau, la benzine, le sulfure de carbone; la potasse le dissout avec une coloration bleu indigo, l'acide sulfurique avec une coloration rouge.

La solution alcaline est très avide d'oxygène ; mais si on la chauffe dans un courant d'hydrogène, la saponification s'effectue, avec mise en liberté d'acide rufigallique.

Klobukowski a cherché à obtenir des corps analogues à l'acide rufigallique par l'action de l'acide sulfurique concentré sur l'acide protocatéchique et sur un mélange d'acide salicylique et d'acide gallique, mais il n'est arrivé à aucun résultat satisfaisant.

En chauffant à 115°, avec 5 à 6 fois son poids d'acide sulfurique concentré, un mélange de 1 p. d'acide gallique et de 2 p. d'acide salicylique, on obtient un liquide cramoisi qui ne précipite par l'eau que de l'acide rufigallique. Avec l'acide protocatéchique, il y a production d'un corps noirâtre, insoluble dans l'eau.

Éther hexaoxydiphénylique.

Formules { Équiv. . . . $C^{48}H^{18}O^{22} + 4H^2O^2$
Atom. . . . $C^{24}H^{18}O^{11} + 4H^2O = [(OH)^5.C^{12}H^4]^2O + 4H^2O$.

Ce corps prend naissance en même temps que d'autres produits, lorsqu'on attaque l'acide rufigallique par la potasse en fusion. Cette réaction a d'abord été étudiée par Malin qui admet la formation d'un oxyquinon, $C^{12}H^4O^6$; mais l'acide rufigallique étant un dérivé de l'anthracène, la formation d'un corps aussi simple était peu vraisemblable.

Schreder ajoute par petites portions 30 grammes d'acide rufigallique dans 6 fois leur poids de potasse fondue. Il chauffe jusqu'en fusion tranquille, laisse refroidir, reprend par l'acide sulfurique, filtre, épuise par l'éther, dernier véhicule qui fournit des cristaux et des eaux mères.

Les cristaux sont dissous dans l'alcool et soumis à une précipitation fractionnée par l'acétate de plomb. Le dernier précipité plombique est décomposé par l'acide sulfhydrique et la solution reprise par l'éther. On obtient à l'évaporation de fines aiguilles d'un brun rouge, à peine solubles dans l'eau, solubles dans l'alcool, la benzine, le chloroforme. Ce corps, qui n'est ni distillable, ni sublimable, se décompose sans fondre vers 250°. Il jouit des propriétés qui ont été attribuées par Malin à son oxyquinon.

La solution aqueuse donne avec le perchlorure de fer une coloration bleue, qui passe peu à peu au vert, mais qui devient rouge en présence de la soude. A chaud, il réduit le nitrate d'argent et la liqueur de Fehling. Il est très stable, car il est inattaquable par la potasse en fusion. Avec 20 fois son poids de limaille de zinc, il donne du diphényle, lorsqu'on le chauffe dans un courant d'hydrogène.

Schreder lui a attribué, d'après ses analyses, la formule atomique suivante :

$$C^{12}H^4(OH^3).O.(OH)^5C^{12}H^4 + 4H^2O.$$

Quant aux eaux mères de ce dérivé diphénylique, Schreder a pu en extraire les acides suivants : salicylique, m-oxybenzoïque, γ-oxyisophtalique, oxytéréphtalique.

CHAPITRE VIII

QUINONS PAUVRES EN HYDROGÈNE.

QUINONS $C^{2n}H^{2n-22}O^4$.

FLUORANTHÈNE-QUINON.

Formules { Équiv . . . . $C^{30}H^8O^4$
{ Atom . . . . $C^{15}H^8O^2$.

Il a été obtenu pour la première fois par Goldschmiedt en oxydant le fluoranthène, $C^{30}H^{10}$, par une solution acétique d'acide chromique[1]. Il a ensuite été étudié par Fittig, Gebhardt et Liepmann.

Pour le préparer, on chauffe pendant quelques heures un mélange de 2 p. de fluoranthène, 10 p. de bichromate de potassium et 15 p. d'acide sulfurique étendu de 3 fois son volume d'eau. Il se produit en même temps de l'acide phénylène-acétone-carbonique, $C^{28}H^8O^6$, que l'on enlève au moyen du carbonate de sodium. Le résidu ainsi épuisé étant repris par l'alcool bouillant, il se dépose par le refroidissement de longues aiguilles aplaties, d'un rouge rubis, fusibles à 120°, constituant une combinaison de quinon avec le carbure générateur, ayant pour formule

$$C^{30}H^8O^4 + 2C^{30}H^{10}.$$

Cette combinaison, qui ne se dédouble que partiellement par l'alcool bouillant, est au contraire complètement décomposée par le bisulfite de sodium, en solution concentrée. Il ne reste plus qu'à traiter cette combinaison sodique par l'acide chlorhydrique et à faire cristalliser le précipité dans l'alcool.

Le fluoranthène-quinon cristallise dans l'alcool en petites aiguilles rouges, fusibles à 188°, assez solubles dans l'alcool et dans l'acide acétique. L'acide chromique l'oxyde profondément, avec production d'eau et d'acide carbonique, alors que l'acide diphénylacétone-carbonique est au contraire très stable.

Chauffé avec de la chaux sodée, il engendre du diphényle.

1. *Berichte der Deuts. Ch. Gesellsch.*, t. X, p. 2029.

L'une de ses propriétés caractéristiques, c'est de s'unir à son carbure générateur pour former des aiguilles rouges, fusibles à 102°, combinaison qui prend d'ailleurs naissance lorsqu'on mélange les solutions alcooliques des corps constituants. C'est ce corps qui forme la majeure partie du résidu de la préparation du quinon, après la séparation par les alcalis de l'acide diphénylacétone-carbonique (Fittig, Gebhardt et Liepmann).

II

QUINON $C^{32}H^{10}O^{4}$.

Il a été préparé par Bremer et Zincke au moyen du carbure $C^{32}H^{12}$, dérivé du phénylglycol. On oxyde ce carbure par l'acide chromique, en solution acétique :

$$C^{32}H^{12} + 3O^{2} = H^{2}O^{2} + C^{32}H^{10}O^{4}.$$

Il se dépose d'une dissolution alcoolique chaude en aiguilles jaune d'or, très brillantes, fusibles à 109-110°, volatiles sans décomposition à une température plus élevée. Il se dissout difficilement dans la ligroïne, facilement dans l'éther, la benzine, l'acide acétique, le chloroforme. La lumière solaire trouble ces dissolutions, et le liquide altéré renferme des particules solides en suspension.

L'acide sulfureux engendre un *quinhydron*, tandis que le perchlorure d'étain ou l'acide iohydrique fournissent un *hydroquinon* incolore, fusible à 95-98°.

La potasse le dissout en formant une solution très oxydable, qui le fait passer à l'état d'oxyquinon. L'ammoniaque s'y dissout également et s'y combine à chaud pour donner naissance à un dérivé azoté. Enfin, il s'unit aisément aux bisulfites alcalins.

Il engendre plusieurs dérivés qui ont été étudiés par Zincke et Bremer.

Il présente d'abord deux modifications isomériques, α et β, qu'on peut séparer par le chloroforme, la première étant seule soluble dans ce véhicule.

Les solutions dans les liquides neutres, comme l'éther et l'alcool, se troublent rapidement sous l'influence des rayons solaires. A la lumière diffuse, les transformations polymériques sont plus lentes et elles sont tout à fait suspendues dans l'obscurité.

Le *polymère* α est en tablettes jaunes, fusibles à 225-229°, peu solubles dans les dissolvants ordinaires, excepté dans le chloroforme. L'acide chromique, en solution acétique, a peu d'action sur lui. Avec la potasse alcoolique, on obtient à la longue un corps jaune, qui paraît répondre à la formule $C^{64}H^{22}O^{10}$. Ce dérivé est en petites aiguilles fusibles au-dessus de 300°, peu solubles dans l'alcool, la benzine, le chloroforme, insolubles dans la potasse aqueuse, mais facilement solubles dans la potasse alcoolique. Avec le chlorure acétique, il engendre un dérivé acétylé, d'une couleur jaune d'or.

Le *polymère* β est en lamelles presque incolores, fusibles à 207°, insolubles dans les dissolvants ordinaires. L'acide chromique le transforme en acide benzoïque, tandis que la potasse alcoolique donne une solution verte, qui paraît renfermer un oxyquinon.

Le *quinhydron*, $C^{64}H^{22}O^{8} = C^{32}H^{10}O^{4}(C^{32}H^{12}O^{4})$, se prépare en chauffant quelques heures, à 120-130°, le quinon avec une solution aqueuse d'acide sulfurique. Il se dépose du mélange sous forme d'une masse cristalline, qu'on purifie par des lavages, dessiccation sur l'acide sulfurique et cristallisation dans la benzine.

Il est alors en aiguilles d'un bleu d'acier, épaisses, opaques, peu solubles dans la ligroïne, facilement à chaud dans la benzine. L'alcool le dissout aussi, mais en l'oxydant et en reproduisant le générateur.

L'*oxyquinonimide*, $C^{32}H^{11}AzO^{4}$; en atomes :

$$C^{16}H^{11}AzO^{2} = C^{16}H^{9}(OH) < \begin{matrix} O \\ | \\ AzH \end{matrix}$$

se prépare en chauffant une solution alcoolique de quinon avec de l'ammoniaque :

$$C^{32}H^{10}O^{4} + AzH^{3} + O^{2} = H^{2}O^{2} + C^{32}H^{11}AzO^{4}.$$

Le liquide ne tarde pas à se colorer en rouge, et s'il est suffisamment concentré, il laisse bientôt déposer de beaux cristaux rouges. On précipite par l'eau la portion qui reste en solution et on fait cristalliser le tout dans l'alcool.

Ce dérivé azoté se présente sous forme de tablettes larges, brillantes, d'un rouge rubis, fusibles à 173,5-174°, sublimables sans décomposition à une température plus élevée. Ses meilleurs dissolvants sont l'éther, la benzine, le chloroforme, la ligroïne, l'alcool et l'acide acétique bouillants. La lessive de soude le transforme en oxyquinon et en ammoniaque.

A 160°, il donne avec l'anhydride acétique un *diacétate*,

$$C^{32}H^{7}Az(C^{4}H^{4}O^{4})^{2},$$

en atomes :

$$C^{20}H^{15}AzO^{4} = C^{16}H^{9}(C^{2}H^{3}O)^{2}AzO^{2},$$

qui cristallise dans l'alcool en longues aiguilles jaune d'or, fusibles à 200°, peu solubles dans l'éther, la ligroïne, l'acide acétique froid, l'alcool, même bouillant, très soluble dans la benzine et le chloroforme.

Lorsqu'on chauffe l'oxyquinonimide, pendant un temps suffisant, avec une solution aqueuse d'acide sulfureux, il se forme un corps qui a pour formule $C^{64}H^{22}O^{10}$, isomérique avec celui qui dérive du polymère α :

$$2C^{32}H^{11}AzO^{4} + H^{2}O^{2} + 2H^{2} = 2AzH^{3} + C^{64}H^{22}O^{10}.$$

Il est en aiguilles bleu d'acier, fusibles à 186°, solubles dans l'alcool.

L'*oxyquinon méthylimide*, $C^{34}H^{13}AzO^{4}$; en atomes :

$$C^{17}H^{15}AzO^{2} = C^{16}H^{9}(OH)O.Az(CH^{3}),$$

est en lamelles brunes, fusibles à 158°, peu solubles dans l'alcool, facilement solubles dans la benzine.

L'*oxyquinon éthylimide*, $C^{36}H^{15}AzO^{4}$; en atomes :

$$C^{18}H^{15}AzO^{2} = C^{16}H^{9}(OH)O.Az(C^{2}H^{5}),$$

cristallise en aiguilles brunes, qui fondent à 129-130°.

L'*oxyquinon phénylimide*, $C^{44}H^{15}AzO^{4}$; en atomes :

$$C^{22}H^{15}AzO^{2} = C^{16}H^{9}(OH)O.Az(C^{6}H^{5}),$$

est en lamelles brunes, fusibles à 158°, peu solubles dans l'alcool, plus facilement dans la benzine.

L'*oxyquinon-o-toluide*, $C^{50}H^{17}AzO^{4}$, en atomes :

$$C^{25}H^{17}AzO^{2} = C^{16}H^{9}(OH)O.Az(C^{6}H^{4}.CH^{3}),$$

qui se prépare au moyen du quinon et de l'o-toluidine, cristallise en aiguilles rouges, qui fondent à 107-108°.

Avec la *p-toluidine*, on obtient un corps isomérique qui cristallise en aiguilles violettes, fondant seulement à 154-155°.

L'*oxyquinon naphtalide*, $C^{52}H^{17}AzO^{4}$, en atomes :

$$C^{26}H^{17}AzO^{2} = C^{26}H^{9}(OH)O.Az(C^{10}H^{7},$$

cristallise en aiguilles rouge brun, fusibles à 148° (Zincke et Bremer).

Oxyquinon $C^{32}H^{10}O^{6}$.

Formules { Équiv. . . . . $C^{32}H^{10}O^{6}$
{ Atom. . . . . $C^{16}H^{10}O^{3} = C^{16}H^{9}(OH)O^{2}$.

Le quinon $C^{32}H^{10}O^{4}$ se dissout à chaud dans une dissolution de potasse ou de soude en donnant un liquide rouge foncé qui renferme le sel alcalin d'un corps nouveau, l'oxyquinon $C^{32}H^{10}O^{6}$. En ajoutant de l'acide chlorhydrique, il se produit un précipité qu'on fait cristalliser dans l'alcool (Zincke et Bremer).

La solution rouge est entièrement décolorée par la poudre de zinc, à l'abri du contact de l'air ; mais en présence de ce dernier, la coloration reparaît.

L'oxyquinon cristallise en belles aiguilles, brillantes, jaune d'or, fusibles à 144°, sublimables, très solubles dans l'éther, le chloroforme, la benzine, l'alcool bouillant, l'acide sulfurique, moins facilement dans la ligroïne et dans l'acide acétique.

Au lieu de donner seulement, par oxydation avec le permanganate, comme le carbure et le quinon qui en dérive, de l'acide benzoïque seulement, il fournit à la fois, contre toute attente, un mélange d'acides benzoïque et phtalique. Toutefois, cette oxydation est lente, à moins d'opérer en solution alcaline ; mais dans ce dernier cas, on n'obtient plus d'acide phtalique, celui-ci étant remplacé par un autre acide de la formule $C^{18}H^{8}O^{10}$. On isole ce dernier, ainsi que l'acide benzoïque, en acidulant la solution alcaline et en agitant avec de l'éther. On opère ensuite la séparation des deux acides au moyen des sels barytiques, celui du nouvel acide cristallisant tout d'abord en belles lames hexagonales. L'acide est une huile incolore, soluble dans l'eau, se concrétant avec le temps en cristaux fusibles à 177°-179°, fournissant par la chaleur de l'anhydride phtalique.

L'*oxyquinhydron* se prépare en chauffant l'oxyquinon avec une solution aqueuse

d'acide sulfureux. Il cristallise dans la benzine en aiguilles bleu d'acier, fusibles à 154-155° ; il reproduit son générateur par oxydation.

L'*oxyhydroquinon* s'obtient au moyen du chlorure d'étain, ou mieux de l'acide iodhydrique. Il est en aiguilles fines, fusibles à 72-73°, peu stables, car au contact de l'eau et même de l'alcool, il repasse à l'état d'oxyquinon.

L'oxyquinon joue le rôle d'un acide faible. Ses sels alcalins sont rouges, solubles dans l'eau et dans l'alcool, insolubles dans les alcalis. Ceux de chaux et de baryte sont cristallisés, solubles dans l'alcool, non décomposables par l'acide carbonique. Les sels des métaux terreux sont insolubles dans l'eau, solubles dans l'alcool.

L'*acétate* $C^{36}H^{12}O^{8} = C^{32}H^{8}O^{4}(C^{4}H^{4}O^{4})$, en atomes,

$$C^{18}H^{12}O^{4} = C^{16}H^{9}(C^{2}H^{3}O)O^{2},$$

est en tablettes jaunes à 6 pans, fusibles à 110-111°, assez solubles dans l'alcool et dans l'éther.

Le *benzoate*, $C^{52}H^{8}O^{4}(C^{14}H^{6}O^{4})$, en atomes,

$$C^{25}H^{14}O^{4} = C^{16}H^{9}(C^{7}H^{5}O^{2})O^{2},$$

est sous forme de cristaux jaunes, fusibles à 120-121°, très solubles dans l'alcool, l'éther, le chloroforme.

QUINONS $C^{24}H^{24-24}O^{4}$

Pyrène-quinon

Formules $\begin{cases} \text{Équiv.} \ldots\ldots & C^{32}H^{8}O^{4}. \\ \text{Atom.} \ldots\ldots & C^{16}H^{8}O^{2}. \end{cases}$

Il a été préparé par Graebe en traitant par l'acide chromique une solution acétique chaude de pyrène :

$$C^{32}H^{10} + 3O^{2} = H^{2}O^{2} + C^{32}H^{8}O^{4}.$$

Il cristallise, dans l'acide acétique bouillant, en aiguilles rouges, peu solubles dans la plupart des dissolvants, excepté dans la nitrobenzine ; l'eau le précipite de sa solution acétique. Lorsqu'on le chauffe, il se sublime, mais en se décomposant partiellement.

L'acide sulfurique le dissout avec une coloration brune. La poudre de zinc le réduit et le ramène à l'état de pyrène (Graebe).

L'étude du pyrène-quinon a été reprise dans ces derniers temps par Goldschmiedt.

Pour le préparer, ce chimiste conseille de chauffer au réfrigérant ascendant pendant une heure, 10 grammes de pyrène avec 15 grammes de dichromate de potassium, et 110 grammes d'une solution d'acide sulfurique dans 5 volumes d'eau. Il se dépose, par une affusion d'eau, un produit que l'on épuise complètement à l'ébullition par le carbonate de sodium. Il reste comme résidu le pyrène-quinon, qu'on purifie par des cristallisations répétées dans l'acide acétique cristallisable bouillant, en présence du noir animal ; on enlève ainsi une petite quantité de

carbure inattaqué, moins soluble que le pyrène-quinon. Lorsqu'on substitue dans cette préparation l'acide chromique libre au mélange chromique, on obtient un produit plus difficile à purifier.

Ainsi préparé, le pyrène-quinon est en belles aiguilles d'un jaune rougeâtre, à peine solubles dans la plupart des dissolvants; il se dissout cependant notablement dans le xylène et dans le bisulfate de sodium, mais son meilleur dissolvant est l'acide acétique bouillant.

Par distillation avec de la poudre de zinc, et en opérant à une température aussi basse que possible, il reproduit son générateur. Il en est de même lorsqu'on le distille sur de la chaux caustique ou avec de la chaux sodée.

Le brome réagit sur une solution acétique bouillante de pyrène-quinon; il se dégage de l'acide bromhydrique, et il se précipite un produit cristallin, très peu soluble dans la plupart des dissolvants, que l'acide acétique bouillant sépare en deux dérivés bromés :

1° Le *dibromopyrène-quinon*, $C^{32}H^6Br^2O^4$, poudre brun chocolat, insoluble, ne fondant pas encore à 310°;

2° Le *tribromopyrène-quinon*, $C^{32}H^5Br^3O^4$, qui se dépose de la solution acétique sous forme d'une poudre cristalline rouge.

Étendu de deux fois son volume d'eau, l'acide nitrique transforme à l'ébullition le pyrène-quinon en cristaux microscopiques, sans doute un composé nitré. Étendu de deux volumes d'acide acétique, il donne le même dérivé, mélangé à un autre corps cristallisé en aiguilles rouges.

L'ammoniaque diluée et la poudre de zinc réagissent sur le pyrène-quinon, dès la température ordinaire, en donnant une solution d'abord violette, puis jaune clair : si on précipite à ce moment la solution filtrée par l'acide chlorhydrique, on obtient le *pyrène-hydroquinon*, $C^{32}H^{10}O^4$, poudre cristalline d'un jaune clair, insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool, ayant une grande tendance à reproduire son générateur; aussi, pour le préparer, faut-il opérer constamment à l'abri de l'air.

Sous l'action de l'anhydride acétique, en présence de l'acétate de sodium, cet hydroquinon fournit un *dérivé diacétylé*, $C^{32}H^6(C^4H^4O^4)$, que l'eau précipite sous forme de lamelles jaunâtres, brillantes, fusibles à 166-167°, peu solubles dans l'alcool, l'éther et la benzine.

Phénylennaphtylenoxydoquinon.

Formules. { Équiv. . . . $C^{32}H^8O^6$.
{ Atom. . . . $C^{16}H^8O^3$.

Ce dérivé a été obtenu par Arx[1] en soumettant à l'action de l'acide chromique, en présence de l'acide acétique, l'oxyde de phénylennaphtyle, $C^{32}H^{10}O^2$.

Il cristallise dans la benzine et dans l'alcool en prismes d'un jaune rougeâtre, fusibles à 140°, solubles dans l'alcool, l'acide acétique, la benzine, moins facilement

1. Liebig's, *Ann. der Chem. und Pharm.*, t. CCIX, p. 141.

dans l'éther. L'acide sulfurique le dissout également et donne une solution fluorescente ; sa solution dans les alcalis est rouge. Le permanganate de potassium l'oxyde avec production d'acide phtalique.

Il paraît être isomérique avec un autre corps qui dérive du quinon-phénylnaphtylcarbazol, $C^{32}H^{9}AzO^{4}$:

$$C^{32}H^{9}AzO^{4} + H^{2}O^{2} = AzH^{3} + C^{32}H^{10}O^{6}.$$

QUINONS $C^{2n}H^{2n-26}O^{4}$.

CHRYSOQUINON.

Formules { Équiv. . . . $C^{36}H^{10}O^{4}$.
Atom. . . . $C^{18}H^{10}O^{2}$.

On le prépare en ajoutant à du chrysène, arrosé d'un excès d'acide acétique, de l'acide chromique, environ 1 p. 1/2 du poids du carbure ; on chauffe et on filtre à l'ébullition. Une affusion d'eau précipite le quinon, qu'on purifie d'abord par des lavages à l'eau, puis par dissolution dans l'acide sulfurique, précipitation par l'eau et cristallisation dans la benzine.

Le chrysoquinon est sous forme d'aiguilles rouge orange, fusibles à 235°, sublimables, solubles dans la benzine, l'acide acétique cristallisable, l'alcool bouillant, dernier véhicule qui l'abandonne en lamelles rhombiques. L'acide sulfurique concentré le dissout à froid avec une belle couleur bleue, caractère qui le distingue du pyrène-quinon ; une addition d'eau précipite le quinon et le liquide redevient incolore, phénomène qui se produit lentement à l'air humide.

La potasse le dissout difficilement, même à chaud ; il en est de même de l'éther et du sulfure de carbone.

Avec l'acide nitrique, il y a formation d'un dérivé tétranitré.

Le permanganate de potassium le transforme en acide phtalique, tandis que le brome est sans action. Chauffé avec la poudre de zinc, il reproduit le carbure générateur. La chaux sodée fournit de la phénylnaphtaline, $C^{32}H^{12}$.

A 200°, il est attaqué par le perchlorure de phosphore avec formation de dérivés chlorés (Liebermann).

Le chrysoquinon n'est pas le seul produit d'oxydation du chrysène par l'acide chromique. En poussant l'action plus loin, il semble se former un second quinon, puis finalement de l'acide phtalique.

La potasse ou le zinc à chaud, ou encore l'acide sulfureux, le transforme en *chrysohydroquinon*, corps peu stable qui reproduit lentement à l'air son générateur.

Avec les sulfites alcalins, il y a production de composés incolores, solubles dans l'eau. Toutefois, à l'état sec, il ne se dissout que difficilement dans le sulfite de sodium ; mais si on le fait digérer d'abord avec de l'alcool, la dissolution est rapide et on obtient par évaporation des cristaux décomposables par l'eau, ayant pour formule, d'après Graebe,

$$C^{36}H^{10}O^{4}.S^{2}NaHO^{6},$$

en atomes :

$$C^{18}H^{10}(OH)(OSO^3Na).$$

Enfin, l'ammoniaque aqueuse attaque le chrysoquinon, vers 180°, avec formation de dérivés azotés.

Par l'ensemble de ses propriétés, le chrysoquinon se rapproche plutôt du phénanthrène-quinon que de l'anthraquinon.

Quelques-uns de ses dérivés ont été décrits par Liebermann et par Adler.

Dichlorochrysoquinon.

Formules { Équiv. . . . $C^{36}H^8Cl^2O^4$.
Atom. . . . $C^{18}H^8Cl^2O^2$.

Lorsqu'on chauffe à 200° une molécule de chrysoquinon, dissoute dans l'oxychlorure de phosphore, avec deux molécules de perchlorure de phosphore, on obtient une substance verte, incristallisable, soluble dans l'oxychlorure. Une affusion d'eau sépare ce produit à l'état résineux, que l'alcool bouillant abandonne à son tour sous forme de flocons jaunes, à peine solubles dans l'éther et dans la benzine.

En présence d'un excès de perchlorure, l'oxygène est remplacé par le chlore, en même temps que 6 équivalents d'hydrogène, et on obtient le décachlorochrysène, $C^{52}H^2Cl^{10}$, corps résineux, jaunâtre, incristallisable, soluble dans le sulfure de carbone (Liebermann).

Dibromochrysoquinon.

Formules { Équiv. . . . $C^{36}H^8Br^2O^4$.
Atom. . . . $C^{18}H^8Br^2O^2$.

Il a été préparé par Adler en faisant reagir directement le brome sur le chrysoquinon. On chasse l'excès de brome au B.M. et on dissout le résidu dans le sulfure de carbone. A l'évaporation, il se dépose de petites tables rouges, fusibles à 160-165°, peu solubles dans l'éther, facilement dans l'alcool et dans la benzine.

Ce dérivé dibromé se décompose à chaud. L'acide sulfurique le dissout avec une belle coloration rouge, qui passe rapidement au brun.

Dinitrochrysoquinon.

Formules { Équiv. . . . $C^{36}H^8(AzO^4)^2O^4$.
Atom. . . . $C^{18}H^8(AzO^2)^2O^2$.

Le chrysoquinon se dissout dans l'acide nitrique d'une densité de 1,4, avec une

belle coloration rouge. Une addition d'eau en précipite un corps orangé, soluble dans un mélange bouillant d'alcool et d'acide acétique. A l'évaporation, on obtient des aiguilles rouges, fusibles à 230°, peu solubles dans la benzine et dans l'éther; lorsqu'on les chauffe, elles ne se subliment qu'incomplètement, en laissant un résidu charbonneux (Adler).

Tétranitrochrysoquinon.

Formules { Équiv. . . . . . $C^{56}H^{6}(AzO^{4})^{4}O^{4}$.
Atom. . . . . . $C^{18}H^{6}(AzO^{2})^{4}O^{2}$.

Obtenu par Liebermann en attaquant à chaud le chrysoquinon par l'acide nitrique d'une densité de 1,4.

Il cristallise en aiguilles jaune orange, à peine solubles dans les dissolvants.

Acide chrysoquinon disulfonique.

Formules { Équiv. . . . . . $C^{56}H^{10}O^{4}(S^{2}O^{6})^{2}$.
Atom. . . . . . $C^{18}H^{8}O^{2}(HSO^{3})^{2}$.

Obtenu par Adler en faisant réagir l'acide sulfurique sur le chrysoquinon.

Le *sel de baryum*, $C^{56}H^{8}Ba^{2}O^{4}.S^{4}O^{12}$, se prépare en saturant l'acide libre par le carbonate de baryum. Il cristallise dans le vide en octaèdres réguliers. Exposé à l'air, ce sel se décompose et se colore en rouge.

QUINONS $C^{2n}H^{2n-30}O^{4}$.

DINAPHTYLDIQUINON

Formules { Équiv. . . . . . $C^{40}H^{10}O^{8}$.
Atom. . . . . . $C^{20}H^{10}O^{4}$.

On ne connaît actuellement qu'un seul dérivé pouvant être rapporté à ces quinons, le *dinaphtyldiquinon*. — Voyez ce mot, p. 150.

QUINONS $C^{2n}H^{2n-32}O^4$.

PICÈNE-QUINON

Formules { Équiv. . . . . . $C^{44}H^{12}O^4$.
Atom. . . . . . $C^{22}H^{12}O^2$.

Il a été préparé par Burg en attaquant le picène, tenu en suspension dans l'alcool bouillant, par l'acide chromique, jusqu'à ce que les flocons du carbure entrent en dissolution et que la liqueur prenne une teinte brune. On précipite ensuite par l'eau, on lave et l'on sèche le précipité, qu'on purifie par cristallisation dans l'acide acétique bouillant.

Le quinon du picène est en cristaux rouge orange, sublimables, insolubles dans l'eau, peu solubles à froid dans l'alcool, la benzine, l'acide acétique, très solubles à chaud dans ces véhicules. Il se dissout dans l'acide sulfurique avec une coloration verte, mais l'eau le précipite de cette solution sans altération (Burg).

QUINONS $C^{2n}H^{2n-34}O^4$.

On connaît un dioxyquinon qui peut être rapporté à cette série, le composé $C^{32}H^{18}O^8$, qui dérive par oxydation du tétraoxytétraphényléthylène, $C^{32}H^{20}O^8$.

Il cristallise dans l'alcool en aiguilles brunes, à éclat métallique. Il est insoluble dans l'eau, la benzine, le chloroforme; il se dissout dans les lessives alcalines avec une couleur bleu foncé (Behr).

QUINONS $C^{2n}H^{2n-38}O^4$.

QUINON $C^{64}H^{26}O^4$

Ce corps a été signalé par Carnelly comme un produit d'oxydation du carbure $C^{64}H^{28}$, au moyen de l'acide chromique, en solution acétique.

Il cristallise en aiguilles rouge orange, fusibles à 180°, peu solubles dans l'alcool[1].

1. *Journ of the Chem. Soc. of London*, t. XXXVII, p. 715.

BIBLIOGRAPHIE DES QUINONS.

Adler. — Sur les résidus de la distillation du lignite et quelques dérivés du chrysène, Soc. ch., t. XXIV, p. 524.

Aiguiar et Baeyer. — Sur la naphtazarine et le trioxyquinon, Soc. ch., t. XV, p. 280.

Anschütz et Japp. — Oxydation du phénanthraquinon, Soc. ch., t. XXX, p. 588.

Anschütz et Schultz. — Dérivés du phénanthraquinon, Soc. ch., t. XXVIII, p. 55, 506.

— — — Sur le phénanthraquinon, Soc. ch., t. XXIX, p. 67.

Andresen. — Sur le thymoquinon-chlorimide et sur ses transformations, Soc. ch., t. XXXVI, p. 484.

— — Recherches sur le trichloroquinon-chlorimide, le trichloroquinon et le tétrachloroquinon, Soc. ch., t. XLII, p. 488.

Andresen et Schmidt. — Transformation du paramidophénol en tri et tétrachloroquinon, en trichloramidophénol et en trichoroquinon-chlorimide, Soc. ch., t. XXXVII, p. 173.

Armstrong. — Transformation du nitrodichlorophénol en dichloroquinon, Soc. ch., t. XVII, p. 68.

— — Préparation du thymoquinon, Soc. ch., t. XXVIII, p. 309.

Auerbach. — Purification de l'alizarine, Soc. ch., t. XVII, p. 96.

Baeyer. — Sur la phtaléine, la phtaline et la phtalidéine du phénol; dibromoanthraquinon, Soc. ch., t. XXVII, p. 457.

Bayer et Friedlander. — Sur l'acide diphénylène-glycolique, dérivé du phénanthraquinon, Soc. ch., t. XXVIII, p. 300.

Bahrmann. — Étude sur l'amarine et la furfurine, Soc. ch., t. XLI, p. 59.

Barnstein. — Sur le méthylanthraquinon et sur quelques-uns de ses dérivés, Soc. ch., t. XXXIX, p. 244.

Barth et Schreder. — Sur l'oxyhydroquinon, troisième trioxybenzol isomérique; Soc. ch., t. XL, p. 218; *Journ. pharm. et ch.*, t. IX, p. 258; 5e série.

Barth et Senhofer. — Sur l'acide disulfobenzoïque et sur un nouvel acide dioxybenzoïque, t. XVI, p. 334.

— — — Sur quelques dérivés de l'acide dioxybenzoïque, Soc. ch., t. XVIII p. 456.

— — — Sur un produit de condensation de l'acide oxybenzoïque, Soc. ch., t. XXI, p. 346.

Benedick. — Sur le dibromhydroquinon et le quinon dibromé, Soc. ch., t. XXXV, p. 193.

Bennewitz et Schmidt. — Sur l'orthodichlorazophénol, Soc. ch., t. XXI, p. 456.

Binschleder et Weith. — Action de l'acide sulfurique fumant sur l'anthraquinon, Soc. ch., t. XXIII, p. 328.

Boeck et Liebermann. — Sur l'acide anthracène disulfureux et sur la transformation en anthraruline, Soc. ch., t. XXXII, p. 336.

Boernstein. — Méthylanthraquinon et dérivés, Soc. ch., t. XXXIX, p. 244.

— — Sur l'acide dérivé du méthylanthraquinon, Soc. ch , t. XLII, p. 419.

Bouilhon et Rommier. — Formation d'homologues du quinon par oxydation des huiles acides de houille, en présence de l'acide sulfurique, *C. R.*, t. LV, p. 214.

Borgmann et Graebe. — Sur le toluquinon, Soc. ch., t. X, p. 424.

Bourcart. — Action de l'ammoniaque sur l'acide anthraquinon sulfonique, Soc. ch., t. XXXIII, p. 265.

Bourgoin. — Sur la nature complexe de la cathartine et sur une nouvelle substance contenue dans le séné, Soc. ch., t. XVI, p. 58.

Breuer et Zincke. — Oxydation d'un dioxyquinon, $C^{32}H^{10}O^{6}$, Soc. ch., t. XXXVII, p. 566.

— — — Sur le carbure $C^{32}H^{12}$ et le quinon qui en dérive, Soc. ch., t. XXXII, p. 567 et 569.

Burg. — Sur un nouvel hydrocarbure du goudron et sur le picène-quinon, Soc. ch., t. XXXVI, p. 100.

Canzoni et Spica. — Sur quelques dérivés bromés du toluquinon, Soc. ch., t. XXXIX, p. 465.

Carstanjen. — Action de l'oxychlorure de chrome sur les carbures aromatiques, Soc. ch., t. XIII, p. 450.

— — Quinons du thymol, Soc. ch., t. XVI, p. 150.

— — Phlorone et xyloquinon, Soc. ch., t. XXXVI, p. 486.

Claus. — Recherches sur l'anthraquinon, Soc. ch., t. XXIX, p. 178.

Claus et Diernfellner. — Sur les nitrobromanthraquinons, Soc. ch., t. XXXVI, p. 612.

Claus et Engelung. — Acide α-anthraquinon-sulfonique, Soc. ch., t. XL, p. 492.

Claus et Hertel. — Sur quelques dérivés de l'anthraquinon, Soc. ch., t. XXXVI, p. 611.

Claus et Schneider. — Sur quelques dérivés de l'acide α-anthraquinon-disulfonique, Soc. ch., t. XL, p. 491.

Claus et Willgerodt. — Sur le dioxyquinon du chrysène, Soc. ch., t. XXV, p. 56.

— — — Sur l'oxyanthraquinon et l'alizarine. Soc. ch., t. XXV, p. 278.

Colin et Robiquet. — Recherches sur les matières colorantes de la garance, *Ann. phys. et ch.*, t. XXXIV, p. 225.

Crafts et Friedel. — Synthèse du diméthylanthraquinon, en partant du toluène et du chlorure de méthyle, Soc. ch., t. XLI, p. 322.

Depouilly. — Sur la production industrielle des acides phtalique et chloroxyparaphtalique, Soc. ch., t. IV, p. 10.

Dessans et van Eyk. — Sur le tétrachlorhydroquinon, le dichlorodioxyhydroquinon, le dichlorodiamidohydroquinon, et le dichlorodibromotrioxyhydroquinon, Soc. ch., t. XXXVIII, p. 98.

Diehl. — Dérivés chlorés et bromés de l'anthracène et de l'anthraquinon, Soc. ch., t. XXX, p. 591.

— — Recherches sur les oxyanthraquinons. Soc. ch., t. XXX, p. 594.

— — Sur les dérivés halogénés de l'alizarine, Soc. ch., p. 595.

Dorp et Behr. — Action de l'oxyde de plomb sur les matières organiques, Soc. ch., t. XX, p. 301, 365.

— — — Transformation de l'acide β-benzoyle-benzoïque en anthraquinon, t. XXII, p. 379.

Duisberg. — Transformation de l'acétylacétate d'éthyle en succino-succinate d'éthyle et en hydroquinon, Soc. ch., t. XL, p. 45.

Elsbach. — Combinaison du naphtoquinon avec la toluidine et l'éthylanide. Soc. ch., t. XXXVIII, p. 20; t. XXXIX, p. 184.

— — Sur l'éthylanide de l'α-naphtoquinon, Soc. ch., t. XXXIX, p. 184.

Etard. — Formation des quinons, *C. R.*, t. LXXXIV, 391; *Ann. phys. et ch.* t. XXII, p. 268; 5e série.

— — Sur le nitrotoluquinon et l'acide chloranilique, *C. R.*, t. LXXXIV. p. 614.

Faust. — Acide trichlorophénique et dichloroquinon, Soc., ch., t. IX, p. 254.

— — Sur la franguline et son dédoublement, Soc. ch., t. XII, p. 485.

— — Acide frangulique, Soc. ch., t. XVI, p. 358.

— — Franguline et acide frangulique, Soc. ch., t. XXIX, p. 323.

Finck. — Action du chlore sur l'aloès : chloranile, Soc. ch., t. V, p. 296.

— — Action du Cyk sur l'acide chrysamique, Soc. ch., t. IV, p. 214.

Fischer (Otto). — Sur le méthylanthracène et le méthylanthraquinon, Soc. ch., t. XXV, p. 36.

FISCHER ET GERMAIN. — Sur le dérivé nitré et le dérivé amidé de l'oxyméthylanthraquinon, Soc. ch., t. XL, p. 388.

FISCHER ET GOLDSMIEDT — Sur le pyrène-quinon, Soc. ch., t. XLI, p. 32.

FISCHER ET LIEBERMANN. — Sur l'acide et les amides chrysophaniques, Soc. ch., t. XXV, p. 425.

FRIEDLANDER. — Acide dérivé de phénanthraquinon, Soc. ch., t. XXIX, p. 68.

FITTIG. — Sur l'anthraquinon, Soc. ch., t. XIX, p. 518.

— — Sur un quinon obtenu avec le mésitylène, Soc. ch., t. XXIV, p. 209.

FITTIG ET GEBHARD. — Sur le fluoranthène, Soc. ch., t. XXXII, p. 239.

FITTIG ET SIÉPERMANN. — Recherches sur les quinons, Soc. ch., t. XXVI, p. 395.

GIRARD (AIMÉ). — Oxydation du pyrogallol, *C. R.*, t. LXIX, p. 865.

GIRARD (CHARLES). — Préparation d'acides sulfoconjugués, Soc. ch., t. XXV, p. 333.

— Sur le pyrène-quinon, Soc. ch., t. XL, p. 32.

GOLDSCHMIEDT. — Action de l'hydroxylamine sur les diacétones, Soc. ch., t. XLI, p. 519.

GORUP-BESANEZ ET RAU. — Sur la préparation du phlorone du goudron de houille, Soc. ch., t. XI, p. 491.

GRAEBE. — Recherches sur le groupe quinonique : chloranile, tétrachloroquinon, acide chloranilique, *Ann. phys. et ch.*, t. XV, p. 433; 4e série; Soc. ch., t. XI, p. 523.

— — Sur le pyrène, Soc. ch., t. XIX, p. 403.

— — Constitution du naphtoquinon, t. X, p. 421; t. XII, p. 406.

— — Sur le bleu d'alizarine, Soc. ch., t. XXX, p. 423.

— — Sur le phénanthrène-quinon, *Ann. phys. et ch.*, t. 1, p. 542; 5e série.

— — Action de la chaux sodée sur les quinons, Soc. ch., t. XIX, p. 412.

— — Constitution du bleu d'alizarine. Soc. ch., t. XXXIV, p. 306.

— — Chrysoquinon, Soc. ch., t. XXII, p. 559.

— — Sur l'acide alizarine-sulfureux, Soc. ch., t. XXXIII. p. 86.

GRAEBE ET CARO. — Alizarine artificielle, Soc. ch., t. XIII, p. 333.

GRAEBE ET LIEBERMANN. — Anthraquinon, Soc. ch., t. XIV, p. 67; 420.

— — — Dérivés anthracéniques, Soc. ch., t. XVII, p. 89.

GRAEBE ET LUDWIG. — Dérivés naphtoquinoniques, Soc. ch., t. XVII, p. 323.

GROVES. — Naphtoquinon, Soc. ch., t. XXXVI, p. 618.

GUYARD. — Note sur le carminaphte de Laurent, Soc ch., t. XXXI, p. 64.

HAGEN ET ZINCKE. — Action des amines sur le toluquinon, Soc. ch., t. XL, p. 479.

HAMMERSCHLAG. — Dérivés bromés de l'anthracène; anthraquinon tribromé, Soc. ch., t. XXIX, p. 524.

HAYDUCK ET LIMPRICHT. — Recherches sur le phénanthrène, Soc. ch., t. XX, p. 304.

HEBEBRAND. — Combinaisons des quinons avec les amines et les nitranilines. Soc. ch., t. XXXIX, p. 165.

HEBEBRAND ET ZINCKE. — Action des amines sur le quinon, Soc. ch., t. XL, p. 478.

HENNINGER. — Sur la préparation de l'anthraquinon, Soc. ch., t. XXVII, p. 143.

HERRMANN. — Acide quinonhydro-dicarbonique, Soc. ch., t. XXXVIII, p. 299.

HESSE. — Recherches sur les corps du groupe quinonique, Soc. ch., p. 12, 1861.

— — Remarque sur le quinon, Soc. ch., t. XLII, p. 488.

— — Quinon, acide quinique et ses dérivés, *Journ. ph. et ch.*, t. II, p. 419; 5e série.

HIRSCH. — Sur le quinon-chlorimide et les combinaisons analogues, Soc. ch., t. XXXVI, p. 236.

HOF. — Action des ammoniaques et des amines sur le phénanthraquinon, Soc. ch., t. XXXIV, p. 433.

HOFMANN. — Note sur le quinon, *C. R.*, t. LVI, p. 1143.

— — Action de l'aniline sur le quinon, Soc. ch., p. 519; 1863.

Jacobson. — Sur la constitution du β. naphtoquinon, Soc. ch., t. XXXVII, p. 329; et t. XVIII, p. 521.

Jaffé. — Sur l'acide rufigallique, Soc. ch., t. XIV, p. 422.

Jaeger. — Dérivés du dithymoléthylène, Soc. ch., t. XXVIII, p. 404.

Japp. — Action des dérivés organométalliques du zinc sur les quinons et constitution du phénanthrène-quinon, Soc. ch., t. XXXIV, p. 278; et t. XXXV, p. 196.

Japp et Miller. — Action de l'acide benzoïque sur le naphtoquinon, Soc. ch., t. XXXVIII, p. 521.

Japp et Anschuetz. — Oxydation du phénanthraquinon, t. XXX, p. 388.

Japp et Streatffeild. — Sur un produit de condensation du phénanthrène-quinon avec l'éther acétylacétique, Soc. ch., t. XL, p. 145.

Japp et Wilcock. — Action de l'aldéhyde benzoïque sur le phénanthraquinon, t. XXXVII, p. 175.

— — — Action des aldéhydes sur le phénanthraquinon en présence de l'ammoniaque, Soc. ch., t. XXXVIII, p. 521.

Kachler et Spitzer. — Sur l'oxycamphre dérivé du β. dibromocamphre, Soc. ch., t. XL, p. 502. — Camphres dibromés, p. 548. — Action de l'acide azotique, p. 549.

Kékulé et Franchimont. — Sur le chlorure de benzophénone et sur la transformation de l'anthraquinon dans la préparation du benzophénone, Soc. ch., t. XIX, p. 120.

Klobukowski. — Recherches sur l'acide rufigallique, Soc. ch., t. XXVII, p. 468; t. XXIX, p. 256.

Knapp. — Action de l'ammoniaque et des amines sur les quinons chlorés, Soc. ch., t. XXXVII, p. 169.

Koch. — Sur quelques dérivés du chloranile, Soc. ch., t. X, p. 270.

Kopp. — Alizarines jaune et verte, Soc. ch., t. II, p. 251; t. III, p. 218.

— — Préparation des extraits de garance, Soc. ch., t. IX, p. 161.

Krauss. — Dichlorodibromoquinon, Soc. ch., t. XXXIII, p. 271.

Lachowicz. — Action du chlorure de phosphore sur le phénanthraquinon, Soc. ch., t. XL, p. 147.

Ladenburg. — Phénomènes de condensation dans l'orthosérie, Soc. ch., t. XIX, p. 260.

— — Constitution de l'oxythymoquinon et dérivés du thymol, Soc ch., t. XXIX, p. 568.

Lalande (de). — Synthèse de la purpurine, *C. R.*, t. LXXIX, p. 669.

Lallemand. — Sur un homologue du quinon, le thymoïle, *Ann. phys. et ch.*, t. XXXIX, p. 164; 3e série.

Laurent. — Mémoire sur le quinon et l'acide opianique, *C. R.*, t. XXI, p. 1413.

— — Action de l'acide nitrique sur la paranapthaline (anthracène), *Ann. phys. et ch.*, t. LX, p. 220; et t. LXXII, p. 415.

Lepel. — Emploi de la purpurine pour la recherche de la magnésie, Soc. ch., t. XXVIII, p. 478.

Lévy. — Dérivés chlorés et bromés du quinon, Soc. ch., t. XL, p. 475.

Lévy et Schultz. — Sur les quinons chlorés, Soc. ch., t. XXXVI, p. 42.

— — — Dérivés chlorés et bromés du quinon, Soc. ch., t. XXXVIII, p. 213.

Liebermann. — Sur le chrysoquinon, Soc. ch., t. XIV, p. 71; t. XVI, p. 158.

— — Sur la naphtazarine, Soc. ch., t. XV, p. 128.

— — Dérivés nitrés de l'anthraquinon, Soc. ch, t. XV, p. 318.

— — Oxyanthraquinon et acide anthrarufique, Soc. ch., t. XV, p. 315; t. XIX, p. 78.

— — Sur la cérulignone, Soc. ch., t. XVIII, p. 511; t. XX, p. 300.

— — Sur la constitution de l'oxythymoquinon, Soc. ch., t. XXIX, p. 566.

— — Sur la formule de l'hydroquinon, Soc ch., t. XXX, p. 304.

— — Sur la préparation facile du naphtoquinon-α, Soc. ch., t. XX, p. 331

— — Synthèse de l'anthrarufine et de la chrysazine, en partant de l'anthracène, Soc. ch., t. XXXII, p. 355.

LIEBERMANN. — Sur les combinaisons anthracéniques de la série de la chrysazine, Soc. ch., t. XXXII, p. 597.
— — Réduction de l'anthraquinon, Soc. ch., t. XXXVI, p. 97.
— — Sur la transformation de la β. naphtoquinonalide en sa modification α, Soc. ch., t. XXXVII, p. 172.
— — Sur le β-naphtoquinon et de diverses provenances, Soc. ch., t. XXXVII, p. 550.
LIEBERMANN ET BOLLERT. — Acétylamidoanthraquinon, Soc. ch., t. XXXVIII. p. 332.
LIEBERMANN ET BŒCK. — Acide anthracène disulfureux et sa transformation en anthrarufine, Soc. ch., t. XXXII, p. 556.
LIEBERMANN ET CHOJNACKI. — Sur la rufiopine, Soc. ch., t. XV, p. 283.
LIEBERMANN ET DEHRNST. — Constitution de l'anthrarufine, Soc. ch., t. XXXIV, p. 305.
LIEBERMANN ET FISCHER. — Transformations réciproques des oxyanthraquinons, Soc. ch., t. XXV, p. 225. — Amides chrysophaniques, Soc. ch., p. 425.
LIEBERMANN ET GIESEL. — Acide chrysophanique et chrysazine, Soc. ch., t. XXVI, p. 510.
— — — Réduction de la quinizarine, Soc. ch., t. XXIX, p. 70. — Action de l'acide sulfurique sur le dinithranthraquinon, Soc. ch, p. 242.
LIEBERMANN ET HAGEN. — Dérivés de l'anthrol éthylique; nitroxéthylanthraquinon, amidoxéthylanthraquinon, oxyéthylanthraquinon, Soc. ch., t. XXXIX, p, 240.
LIEBERMANN ET JACOBSON. — Sur la formation et la constitution du β-naphtoquinon et sur ses dérivés, Soc. ch., t. XXXVIII, p. 249.
— — Sur quelques combinaisons de la série β de la naphtaline, Soc. ch., t. XXXVI, p. 503.
LIEBERMANN ET PLATH. — Sur la pseudo-purpurine, Soc. ch., t. XXX, p. 511.
LIEBERMANN ET RATH. — Acides anthracène et anthraquinon-carboxylique, Soc. ch., t. XXIV, p. 216.
LIEBERMANN ET SEIDLER. — Sur la chrysarobine et l'acide chrysophanique, Soc. ch., t. XXXII, p. 215.
LIEBERMANN ET SIMON. — Oxanthranol, dérivé de l'oxyanthraquinon, Soc. ch., t. XXXVIII, p. 178.
LIEBERMANN ET TOPH. — Sur l'antranol et les oxyanthranols dérivés des oxyanthraquinons, Soc. ch., t. XXVII, p. 461.
LIEBERMANN ET TROSCKHE. — Action de l'ammoniaque sur l'alizarine, Soc. ch., t. XXIV, p. 312.
LIEBERMANN ET LÉVY. — Sur les dérivés chlorés et bromés du quinon, Soc. ch., t. XL, p. 475.
LIEPMANN ET FITTIG. — Sur le fluoranthène-quinon, Soc. ch., t. XXXIV, p. 34.
LINCK ET RŒMER. — Sur les dérivés nitré et amidé de l'oxyméthylanthraquinon, Soc. ch., t. XL, p. 588.
LOSANITSCH. — Action de l'acide nitrique sur l'aniline tribromée, Soc. ch., t. XXXVIII, p. 85.
MAGATTI. — Oxydation du diphénol, Soc. ch., t. XXXV, p. 129.
MAGNANIMI ET SPICA. — Sur un oxy-toluiquinon dibromé, Soc. ch., t. XLI, p, 515.
MALIN. — Sur un dérivé de l'acide rufigallique, Soc. ch., t. VIII, p. 116.
MEISTER, LUCIUS, BRÜNING. — Alizarine artificielle, Soc. ch., t. XX, p. 420; t. XXI, p. 576.
MERZ ET DIEHL. — Sur quelques dérivés du naphtoquinon : oxynaphtoquinon et dioxynaphtoquinon, Soc. ch., t. XXXII, p. 89.
— — — Sur un trioxyquinon de la benzine, Soc. ch., p. 252.
— — — Sur le naphtoquinon dibromé et sur l'acide bromonaphtalique, Soc. ch., p. 268.
— — — Sur le trinitronaphtol et ses dérivés, Soc. ch., p. 340.
MERZ ET ZETTER. — Trioxyquinon, Soc. ch., t. XXXIV, p. 518. — Trioxytoluiquinon, p. 519.
MILLER. — Sur les naphtoquinons, Soc. ch., t. XXXVI, p. 617.

MUELHAUSER. — Sur l'ortho-anisidine et l'amido-diméthylhydroquinon, Soc. ch., t. XXXV, p. 527; t. XXXVII, p. 168.
MULLER ET TIEMANN. — Dérivés de l'hydroquinon, Soc. ch., t. XXXVII, p. 417.
NIENHAUS. — Action de l'acide azoteux sur l'alizarine, Soc. ch., t. XXV, p. 224.
NIETZKI. — Sur le para-diamidotoluène et sur le toluquinon qui en dérive hydrotoluiquinon, Soc. ch., t. XXIX, p. 181.
— — Sur l'hydroquinon, Soc. ch., t. XXX. p. 305. — Méthylquinizarine, p. 560.
— — Préparation des quinons et des hydroquinons, Soc. ch., t. XXX, p. 306.
— — Sur l'acide nitralinique, Soc. ch., t. XXXI, p. 188.
— — Préparation des quinons et hydroquinons au moyen des alcaloïdes, Soc. ch., t. XXXI. p. 560.
— — Sur quelques dérivés de l'hydroquinon, Soc. ch., t. XXXII, p. 35, et p. 527. — Thymoquinon p. 37.
— — Sur la formule du quinhydron, Soc. ch., t. XXXIV, p. 438.
— — Xyloquinon et hydroxyloquinon, Soc. ch., t. XXXV, p. 260.
— — Sur quelques dérivés du quinon, Soc. ch., t. XLII, p. 405.
OSTERMAYER. — Phénanthraquinon dibromé, Soc. ch., t. XXIII, p. 325.
PECHMANN. — Constitution de l'anthraquinon, Soc. ch., t. XXXIV, p. 533.
PERGER. — Sur quelques dérivés de l'anthraquinon, Soc. ch., t. XXXII, p 654.
— — Action de l'ammoniaque sur l'alizarine, Soc. ch., t. XXIX, p. 66.
PERSON ET GAUTHIER DE CLAUBRY. — Recherches sur l'alizarine, *Ann. phys. et ch.*, t. XLVIII. p. 69.
PÉTERSEN. — Sur la constitution de l'alizarine et de la naphtazarine, Soc. ch., t. XVI, p. 155.
— — Remarque sur les quinons, Soc. ch., t. XX, p. 287.
PÉTERSEN ET BOETTGER. — Sur quelques dérivés azotés de l'anthraquinon, Soc. ch., t. XV, p. 316, et t. XIX, p. 414.
PERKIN. — Action du brome sur l'alizarine, Soc. ch., t. XX, p. 469.
— — Sur les dibromanthraquinons et leurs dérivés colorants, Soc. ch., t. XXVII, p. 176.
— — Sur l'acide anthraflavique. Soc. ch., t. XVII, p. 95.
— — Sur la formation de l'anthrapurpurine, Soc. ch., t. XIX, p. 519; t. XXVI, p. 310.
— — Sur les dérivés acétylés et nitrés de l'alizarine, Soc. ch., t. XXIX, p. 461.
— — Action de l'ammoniaque sur l'anthrapurpurline, Soc. ch., t. XXX, p. 172.
PICCARD. — Synthèse directe de l'anthraquinon, Soc. ch., t. XXIV, p. 215
PLAGEMANN. — Chloronaphtoquinon-nitrosanilide et oxynaphtoquinon, Soc ch., t. XL, p. 489.
PLATH. — Sur la xanthopurpurine, Soc. ch., t. XXVII, p. 463.
— — Matières colorantes de la garance, Soc. ch., t. XXVIII, p. 411.
PLIMPTON. — Action de l'ammoniaque et des amines sur le naphtoquinon, Soc. ch., t. XXXIV. p. 435, et t. XXXVII, p. 175.
PRUD'HOMME. — Matières colorantes dérivées de l'anthracène, Soc. ch., t. XXVIII, p. 62.
PRUD'HOMME ET KŒCHLIN. — Sur le bleu d'alizarine, Soc. ch., t. XXX, p. 424.
RAD. — Recherches sur le phlorone, le crésol et quelques-uns de leurs dérivés, Soc. ch., t. XIII. p. 72.
REVERDIN. — Sur l'alizarine artificielle, Soc. ch., t. XVII, p. 95.
REVERDIN, MONNET ET NOELTING. — Sur la diméthylnaphtylamine et le naphtoquinon, Soc. ch., t. XXXII, p. 552.
ROCHLEDER. — Matières colorantes de la garance : isoalizarine, Soc. ch., t. XIV, p. 425.
ROEMER. — Sur l'anthracylamine, Soc. ch., t. XXXVII, p. 172.

ROEMER. — Sur la désoxyalizarine, Soc. ch., t. XXXVII, p. 176.
— — Sur le diortho-nitranthaquinon, Soc. ch., t. XL, p. 236.
— — Sur un nouveau nithranthraquinon, l'amidanthraquinon et l'érythranthraquinon, Soc. ch., t. XXXIX, p. 258.
ROEMER ET SCHUNK. — Sur l'anthrapurpurine et la flavopurpurine, Soc. ch., t. XXVII, p. 79.
— — — Flavopurpurine, Soc. ch., t. XXX, p. 212.
— — — Sur les nitro-alizarines, α et β et sur l'α-amidoalizarine, Soc. ch., t. XXXII, p. 665. — Anthrarufine, Soc. ch., t. XXXII, p. 100.
— — — Purpurine et quinizarine, Soc. ch., t. XXXIII, p. 408.
ROSENSTIEHL. — Matières colorantes de la garance, Soc. ch., t. XXII, p. 571; t. XXIII, p. 155, 204.
— — Alizarine nitrée, Soc. ch., t. XXVI, p. 65.
— — Anthraflavone et acide anthraxanthique, Soc. ch., t. XXVII, p. 80; t. XXIX, p. 400 et 434.
— — Recherches sur la pseudopurpurine, Soc. ch., t. XXIX, p. 460.
ROUSSIN. — Sur la napthtazarine, *Rép. de chim. appliq.*, t. III, p. 220, 261, 410; 1861.
— — Sur la nitronaphtaline, la naphtylamine et leurs dérivés colorés, *Journ. pharm. et ch.*, t. XL, p. 118.
SARAUW. — Sur le quinon et quelques-uns de ses dérivés, Soc. ch., t. XXXVII, p. 415.
SCHARDINGER. — Sur les dérivés nitrés de l'anthraflavone, Soc. ch., t. XXVI, p. 515,
SCHEID. — Recherches sur le quinon, Soc. ch., t. XL, p 476.
SCHOONBROODT. — Sur quelques produits dérivés de l'acide quinique, Soc. ch., 1861. p. 107.
SCHREDER. — Acide rufigallique et oxyquinon, Soc. ch., t. XXXV, p. 705.
SCHULTZ. — Action des chlorures et des bromures d'acide sur les quinons, Soc. ch., t. XXXVIII, p. 510.
— — Sur les quinonamines, Soc. ch., t. XXX, p. 507.
— — Sur l'oxythymoquinon dérivé du thymoquinon-diméthylaniline, Soc. ch., t. XL, p. 490.
SCHULTZ ET ANSCHULTZ. — Sur le phénanthraquinon, Soc. ch., t. XXIX, p. 67.
SCHULTZ ET KNAPP. — Action de l'ammoniaque et des amines sur les quinons, Soc. ch., t. XXXVIII, p. 214.
SCHULTZ ET NEUHÖFFER. — Action des amines sur les quinons chlorés, Soc. ch., t. XXX, p. 30.
SCHULLER. — Sur le dioxyanthracène dérivé de l'acide α-anthraquinon-sulfonique. Soc. ch., t. XXXIX, p. 243.
SCHUNCK. — Acide anthraflavique, Soc. ch., t. XV, p. 519.
— — Méthylalizarine, Soc. ch., t. XX. p. 505.
SCHUNK ET ROEMER. — Acides anthraflavique et isoanthraflavique, Soc. ch., t. XXVI, p. 516 et 410.
SCHUTZENBERGER. — Sur les matières colorantes de la garance, Soc. ch., t. III, p. 274.
— — Matières colorantes de la garance, Soc. ch., t. IV, p. 12.
— — Composition de la purpurine, Soc. ch., t. VI, p. 355.
— — Sur un isomère de l'anthraquinon, Soc. ch., t. XVII, p. 2.
SCHUTZENBERGER, SCHIFFERT — Sur les matières colorantes de la garance, Soc. ch., t. II, p. 218.
SEIFERT. — Diiodoquinon et diiodoquinonchlorimide, Soc. ch., t. XLII, p. 487.
SEUDA. — Sur les acides sulfonés de l'hydroquinon, Soc. ch., t. XL, p. 496.
SEFBERLICH. — Sur un isomère de la purpurine, l'anthragallol, Soc. ch., t. XXVIII, p. 511.
SIMON. — Sur le dinitroxyanthraquinon, Soc. ch., t. XXXVI, p. 614,
STEIN. — Sur la moriudine et le morindon. Soc. ch., t. VII, p. 434.
— — Recherches sur la garance, Soc. ch., t. XIII, p. 479 et 556.
STEINER. — Sur le dithymolétane, Soc. ch., t. XXX, p. 371.
STRECKER. — Sur l'alizarine et la purpurine, Soc. ch., t. XI. p. 259.

STRUVE. — Sur quelques dérivés du phénanthrène, Soc. ch., t. XXVIII, p. 508.

SPICA. — Sur un polymère du toluquinon, Soc. ch. XXXIX, p. 164.

STENHOUSE. — Sur l'éther chrysammique, Soc. ch., t. IX, p. 560.

— — Sur le chloranile, Soc. ch., t. X, p. 268.

— — Action de l'ammoniaque et du brome sur l'alizarine, Soc. ch., t. III, p. 210.

— — Chloranile et chomanile, Soc. ch., t. XV, p. 108.

STENHOUSE ET GROVES. — Naphtoquinon, Soc. ch., t. XXX, p. 221; t. XXXII, p. 544.

THŒMER. — Produit quinonique contenu dans une variété d'agaric, Soc. ch., t. XXX, p. 330.

TILDEN. — Sur l'acide chrysammique, Soc. ch., t. XVIII, p. 183.

VOGEL. — Réactions spectrales de la purpurine, Soc. ch., t. XXVIII, p. 475.

VOSWINCKEL. — Dérivés de l'aldéhyde salicylique, Soc. ch.. t. XXXIX, p. 164.

WEGSCHEIDER. — Sur l'isovanilline, Soc. ch., t. XXXIX, p. 330.

WESELSKY. — Sur un nouveau mode de formation des quinons, Soc. ch., t. XIV, p. 420.

WICHELAUS. — Sur l'oxydation du phénol-phénoquinon, Soc. ch., t. XVII, p. 455.

— — Sur le phénoquinon et les combinaisons analogues, Soc. ch., XIX, p. 32.

— — Sur la formule de l'hydroquinon, Soc. ch., t. XXXIV, p. 437, et t. XL, p. 324.

WIDMANN. — Transformations de l'acide rufigallique en alizarine, Soc., ch., t. XXIV, p. 559.

WIESER. — Sur la pyrogaïacine, le gaïacène et le quinon qui en dérive, Soc. ch., t. XXXVI, p. 106.

WOEHLER. — Sur quelques combinaisons de la série quinonique, *Journ. ph. et ch.*, t. XVI, p. 35; 3ᵉ série.

WOSKRESENSKY. — Action des alcalis sur le quinon, *Journ. ph. et ch.*, t. VIII, p. 110; 3ᵉ série.

ZINCKE. — Action des amines sur les quinons, Soc. ch., t. XXXVI, p. 615; t. XXXVII, p. 171, et t. XXXVIII, p. 215. — Naphtoquinon-anilides.

— — Sur les dérivés phénylhydraziniques des quinons, Soc. ch., t. XL, p. 481.

— — Action de l'ammoniaque et des amines sur les quinons, Soc. ch., t. XXXIV, p. 433.

ZINCKE ET BRAUNS. — β. naphtoquinotoluide, Soc. ch., t. XXXIX, p. 484.

Z. ET WACHENDORFF. — Sur quelquelques dérivés méthylés de l'anthracène, Soc. ch., t. XXX, p. 400.

CINQUIÈME PARTIE

ALDÉHYDES A FONCTION MIXTE

CHAPITRE PREMIER

GÉNÉRALITÉS.

Les *aldéhydes à fonction mixte* sont des dérivés des alcools polyatomiques ou plus directement des alcools à fonction mixte.

Soit, comme exemple, le glycol, $C^4H^2(H^2O^2)(H^2O^2)$.

Ce corps peut se comporter à la manière de l'alcool ordinaire, c'est-à-dire perdre une molécule d'hydrogène pour engendrer un aldéhyde, l'*aldéhyde glycolique :*

$$C^4H^2(H^2O^2)(H^2O^2) - H^2 = C^4H^2(H^2O^2)(O^2).$$

Mais ce nouveau dérivé est encore un alcool monoatomique, une seule fonction alcoolique ayant été modifiée. C'est donc à la fois un alcool et un aldéhyde, par conséquent un *aldéhyde-alcool*. En effet, ce corps se combine en général avec les acides en formant des éthers doués de caractères aldéhydiques.

S'agit-il d'un alcool-phénol, comme l'alcool salicylique,

$$C^{14}H^4(H^2O^2)(H^2O^2),$$

ce corps peut être modifié de la même manière dans sa fonction alcoolique, c'est-à-dire perdre une molécule d'hydrogène pour engendrer un *aldéhyde-phénol*, l'aldéhyde salicylique,

$$C^{14}H^4(H^2O^2)(O^2-).$$

A leur tour, les aldéhydes-alcools, ainsi que les aldéhydes-phénols, en tant qu'alcools et phénols, sont susceptibles d'engendrer des éthers en se combinant aux acides ou aux alcools. Tel est le cas de l'*anisal* ou *aldéhyde méthylparoxybenzoïque*, qui est un *aldéhyde-éther*.

La fonction *acide* peut s'allier à la fonction aldéhydique. Par exemple, le glycol forme l'*acide glycolique*,

$$C^4H^2(O^4)(O^2-),$$

mais ces dérivés trouvent plutôt leur place parmi les acides organiques.

Lorsqu'il s'agit d'un alcool ou d'un phénol polyatomique, on conçoit que la molécule puisse être modifiée de deux ou trois manières différentes, de telle sorte que le corps qui en résulte est doué d'une triple fonction. Ainsi l'*aldéhyde méthylprotocatéchique* ou *vanilline* est à la fois un aldéhyde, un éther méthylique et un phénol :

$$C^{16}H^8O^6 = C^{14}H^2(O^2-)(C^2H^4O^2)(H^2O^2).$$

Aux acides aldéhydiques se rattachent des dérivés analogues, dont les fonctions sont très complexes. Par exemple, l'*acide aldéhydovanillique* est tout à la fois acide, phénol, éther phénolique et aldéhyde.

Les exemples qui précèdent suffisent pour démontrer combien les corps aldéhydiques à fonction mixte sont nombreux et multipliés. On ne signalera ici que les plus importants et les mieux connus, et leur classification sera fondée sur leurs fonctions chimiques, définies comme il vient d'être dit. On laissera de côté les aldéhydes acides et les aldéhydes à fonction mixte, comme les glucoses, qui trouvent naturellement leur place dans d'autres séries organiques.

Les aldéhydes mixtes de la formule $C^{2n}H^{2n-8}O^4$ résultent de l'oxydation par l'acide chromique des alcools-phénols de la formule $C^{2n}H^{2n-6}O^4$. C'est ainsi que la saligénine ou alcool salicylique engendre l'aldéhyde salicylique :

$$C^{14}H^8O^4 + O^2 = H^2O^2 + C^{14}H^6O^4.$$

On les obtient encore synthétiquement en faisant réagir le chloroforme sur une dissolution alcaline phénolique :

$$C^{12}H^6O^2 + C^2HCl^3 + 4NaHO^2 = C^{14}H^5NaO^4 + 3NaCl + 3H^2O^2.$$

Ces aldéhydes-phénols possèdent les caractères généraux des aldéhydes : ils se combinent aux bisulfites alcalins, à l'ammoniaque et aux bases organiques, à la manière des aldéhydes proprement dits ; l'amalgame de sodium les transforme en alcools correspondants, tandis que les agents oxydants fournissent des acides de la formule $C^{2n}H^{2n-8}O^6$, etc.

Il existe pour ces aldéhydes des isoméries de position, *ortho*, *méta* et *para*.

En général, les *ortho-aldéhydes* se différencient des *para-aldéhydes* par une plus grande solubilité dans l'eau et par une moindre solubilité dans l'alcool. Ils passent aisément à la distillation, alors que les dérivés *para* se font remarquer par leur fixité. Ils donnent avec les bisulfites des combinaisons fort peu solubles, surtout en présence d'un excès d'ammoniaque, tandis que les *para-aldéhydes* engendrent avec le bisulfite de sodium des composés très solubles, se dissolvant dans l'ammoniaque sans coloration.

Tous ces aldéhydes-phénols se combinent aux bases, à la manière du phénol lui-même, pour former des sels alcalins qui présentent une assez grande stabilité. Leurs sels alcalins font la double décomposition avec les anhydrides et les iodures

alcooliques. Tandis que les dérivés acides sont facilement saponifiables par les alcalis, les dérivés alcooliques sont d'une grande stabilité ; car ils ne perdent leur radical alcoolique que lorsqu'on les chauffe fortement avec les acides.

Ces nouveaux dérivés sont parfois très intéressants et conduisent à des synthèses remarquables ; par exemple, ceux qui résultent de l'action du chlorure ou de l'anhydride acétique. Les aldéhydes-phénols sont susceptibles de donner naissance à trois catégories de dérivés acétiques :

1° Un corps dérivant de la fonction aldehyde seule, ayant pour formule :

$$C^{2n}H^{2m}(H^2O^2)O^2.C^8H^6O^6.$$

Il joue encore le rôle d'un phénol diatomique.

2° Celui qui résulte de l'éthérification du phénol, dont la formule rationnelle est la suivante :

$$C^{2n}H^{2m}(C^4H^4O^4)(O^2).$$

Ce composé est un aldéhyde-acide.

3° Enfin un troisième composé dans lequel les deux fonctions ont pris part à la réaction et qui se comportera comme un éther :

$$C^{24}H^{2m}(^4H^4O^4)(O^2.C^8H^6O^6).$$

Les corps de la deuxième espèce sont seuls susceptibles d'engendrer des *coumarines.*

On vient de voir que les aldéhydes à 4 équivalents d'oxygène peuvent être engendrés à l'aide des phénols monoatomiques, du chloroforme et d'une lessive de soude : en prenant pour point de départ les phénols diatomiques, $C^{2n}H^{2n-6}O^4$, on obtient semblablement des dérivés à 6 équivalents d'oxygène :

$$C^{12}H^6O^4 + C^2HCl^3 + 3NaHO^2 = 3NaCl + 2H^2O^2 + C^{14}H^6O^6.$$

Ces nouveaux dérivés sont transformés par oxydation dans leurs acides correspondants ; ils réduisent les solutions des métaux précieux, se combinent avec les sulfites alcalins, donnent avec le perchlorure de fer des colorations caractéristiques, etc., etc.

Voici l'énumération des principaux aldéhydes à fonction mixte :

I

Aldéhydes-alcools.

Aldéhyde glycolique	$C^4H^4O^4$
Aldol	$C^8H^8O^4$
Furfurol	$C^{10}H^4O^4$.

II

Aldéhydes-phénols.

Ortho-oxybenzaldéhyde	$C^{14}H^{6}O^{4}$
Méta-oxybenzaldéhyde	$C^{14}H^{6}O^{4}$
Para-oxybenzaldéhyde	$C^{14}H^{6}O^{4}$
Aldéhydes	$C^{16}H^{8}O^{4}$
Aldéhydes	$C^{14}H^{6}O^{6}$
Aldéhydes	$C^{16}H^{8}O^{6}$
Aldéhydes	$C^{2n}H^{2n-10}O^{8}$

III

Aldéhydes-éthers.

Aldéhyde anisique	$C^{16}H^{8}O^{4}$
Aldéhyde pipéronylique	$C^{16}H^{6}O^{6}$
Aldéhyde méthylprotocatéchique	$C^{16}H^{8}O^{6}$

CHAPITRE II

ALDÉHYDES-ALCOOLS

ALDÉHYDE GLYCOLIQUE.

Formules { Équiv. . . . $C^4H^4O^4 = C^4H^2(H^2O^2)(O^2\text{-})$.
{ Atom. . . . $C^2H^4O^2 = CH^2OH$
$\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad$ |
$\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad CHO$

Syn. : *Oxaldéhyde.*

Il dérive du glycol, $C^4H^6O^4$, par perte d'une molécule d'hydrogène :

$$C^4H^6O^4 - H^2 = C^4H^4O^4.$$

C'est un aldéhyde-alcool, le deuxième dérivé par oxydation représentant le glyoxal :

$$C^4H^6O^4 - 2H^2 = C^4H^2O^4.$$

L'aldéhyde glycolique n'a pas encore été obtenu au moyen du glycol ; mais on observe sa formation dans la réduction de l'acide oxalique par le zinc. (Church.)

Suivant Abelganz, on le trouve parmi les produits de décomposition de l'éther bichloré.

Lorsqu'on traite cet éther par le perchlorure de phosphore, il se forme d'abord du chlorure d'éthyle, même à la température ordinaire. On chauffe à 100-130°, on décompose par l'eau les produits de la réaction pour enlever l'oxychlorure de phosphore ; on neutralise les acides par l'oxyde de plomb et on distille avec de l'eau. Les premières portions laissent déposer une huile dense ayant une odeur aldéhydique prononcée, donnant avec l'oxyde d'argent du chlorure d'argent, de l'argent métallique et de l'acide glycolique. Exposée à l'air, cette huile donne en outre de l'acide monochloracétique. C'est donc de l'aldéhyde monochloré.

En chauffant à 120°, avec de l'eau seulement, l'éther bichloré, jusqu'à dissolution complète, et en saturant par l'oxyde de plomb avant de distiller, l'aldéhyde monochloré est mélangé d'oxaldéhyde.

L'action de l'eau peut être représentée par l'équation suivante :

$$C^8H^8Cl^2O^2 + H^2O^2 = HCl + C^4H^6O^2 + C^4H^5ClO^2,$$

et la formation de l'oxaldéhyde par celle-ci :

$$C^4H^3ClO^2 + H^2O^2 = HCl + C^4H^4O^4.$$

Au contact d'une solution très concentrée de potasse, l'éther bichloré est vivement attaqué, et il passe à la distillation, au-dessus de 100°, un produit huileux que l'on peut séparer en deux corps distincts par distillation fractionnée. L'un d'eux est l'*alcoolate de monochloraldéhyde* ou *éther oxychloré*-β, $C^8H^9ClO^4$, qui passe de 151 à 155° et que l'acide sulfurique dédouble en acide chlorhydrique, acide sulfovinique et oxaldéhyde :

$$C^8H^9ClO^4 + S^2H^2O^8 = S^2H(C^4H^5)O^8 + HCl + C^4H^4O^4.$$

On agite le produit de la réaction avec de l'éther, on neutralise par le carbonate de sodium et on filtre. L'éther abandonne à l'évaporation un résidu jaunâtre, doué d'une forte odeur aldéhydique, s'acidifiant à l'air et réduisant le nitrate d'argent avec formation d'acide glycolique.

Il résulte de ce qui précède que l'aldéhyde glycolique est un composé difficile à obtenir à l'état de pureté et dont l'histoire est encore imparfaitement connue.

Acétal glycolique.

Formules { Équiv. . . . $C^{12}H^{14}O^6 = C^4H^4O^4[C^4H^4(C^4H^6O^2)]$
{ Atom. . . . $C^6H^{14}O^3 = CH^2OH.CH(O.C^2H^5)^2$

Syn. : *Glycolacétal*. — *Oxacétal*.

On le prépare en chauffant en tubes scellés pendant douze heures, à 160°-180°, le bromacétal avec la potasse alcoolique :

$$C^4H^3BrO^2[C^4H^4(C^4H^6O^2)] + KHO^2 = KBr + C^4H^4O^4[C^4H^4(C^4H^6O^2)].$$

Le produit de la réaction est additionné d'eau et agité avec de l'éther. Après l'évaporation de celui-ci, on répète au besoin le traitement par la potasse et on reprend de nouveau le produit par l'eau et par l'éther.

L'acétal glycolique est un liquide incolore, à odeur agréable, bouillant à 167°. Sa densité de vapeur a été trouvée égale à 66,1 (Théorie : 67).

Il est décomposé par l'acide sulfurique et par le gaz chlorhydrique; il en est de même de l'acide acétique, vers 120°. Le produit distillé se combine au bisulfite de soude, et en décomposant par la soude cette combinaison, on obtient à la distillation un liquide aldéhydique qui réduit le nitrate d'argent et que l'acide sulfhydrique transforme en gouttelettes huileuses, exhalant l'odeur du sulfaldéhyde. (Pinner.)

ALDOL.

Formules { Équiv. . . . $C^8H^8O^4 = C^8H^6(H^2O^2)(O^2-)$.
Atom. . . $C^4H^8O^2 = CH^3.CH(OH).CH^2.CHO$.

L'aldol a été découvert par Wurtz en 1873. Son étude a été poursuivie avec persévérance par ce chimiste, pendant une dizaine d'années, dans l'espoir de découvrir le mécanisme de quelques-unes des grandes synthèses de la nature ; mais ces espérances ne sont point réalisées.

L'aldol résulte de l'union de deux molécules d'aldéhyde sous l'influence de l'acide chlorhydrique, de manière à constituer un aldéhyde jouant le rôle d'un alcool secondaire (Wurtz). C'est un aldéhyde-alcool dérivé d'un *glycol butylique*, ou plus exactement d'un *glycol-diéthylique*, dérivé lui-même du diéthyle et donnant par oxydation de l'acide β-oxybutyrique. L'aldol est donc de l'*aldéhyde-oxybutyrique* :

$C^8H^6(H^2O^2)(H^2O^2)$	$C^8H^6(H^2O^2)(O^2-)$	$C^8H^6(H^2O^2)(O^4)$
Glycol butylique.	Aldol.	Acide β-oxybutyrique.

Pour préparer l'aldol, on mêle peu à peu, vers zéro, 1 p. d'aldéhyde avec 1 p. d'eau, et on ajoute, petit à petit, 2 p. d'acide chlorhydrique refroidi vers — 10°. On abandonne le tout à lui-même dans un endroit éclairé, à la lumière diffuse, au voisinage de 15°. Lorsque le mélange commence à brunir et à devenir opaque, on l'étend d'eau, on le neutralise avec du carbonate de soude solide, on le filtre pour séparer au besoin un corps huileux et résineux, et, finalement, on l'épuise au moyen de l'éther. L'éther est chassé au bain-marie et le résidu est distillé dans le vide. Il passe d'abord de l'eau, puis du paraldéhyde, ensuite de l'aldol à 80-100°, sous une pression de 2^{cc}.

Le rendement est variable suivant les conditions de l'expérience et la durée de l'opération.

Avec 2 kilogrammes d'aldéhyde, 2 kilogrammes d'eau et 2 kilogrammes d'acide chlorhydrique, après trois jours de réaction, à une température de 15°, Wurtz a obtenu 500 grammes d'aldol, passant de 85° à 105°, et 100 grammes d'un produit passant de 105° à 180°, sous une pression de 10^{mm}. Au bout de huit jours de macération, le même mélange devient noirâtre et on ne retire plus que 320 grammes d'aldol, ainsi que 70 gr. de produit passant de 105° à 180°; mais les matières résineuses, méthodiquement épuisées par l'eau bouillante, fournissent 117 grammes de dialdane cristallisé.

Le mélange est-il abandonné à lui-même pendant 12 jours, on en retire seulement 75 grammes d'aldol, exhalant une odeur d'aldéhyde crotonique et se dissolvant imparfaitement dans l'eau.

1. Lorsqu'on opère avec le paraldéhyde, on introduit celui-ci dans un mélange refroidi de 2 pour 100 d'acide chlorhydrique et 1 pour 100 d'eau.

En somme, dans une opération bien conduite, le rendement peut s'élever jusqu'à 25 pour 100 du poids de l'aldéhyde.

Par l'action de l'acide chlorhydrique froid sur l'aldéhyde, en présence de l'eau, on voit se former une grande quantité de paraldéhyde, qui se transforme en aldol, comme son générateur : on peut d'ailleurs remplacer avantageusement ce dernier par le paraldéhyde, corps qu'il est facile de se procurer dans le commerce et qui, ne s'échauffant que faiblement au contact de l'acide chlorhydrique, permet d'opérer rapidement le mélange.

Quant au mécanisme de la réaction, on peut admettre que l'aldéhyde fixe d'abord une molécule d'acide chlorhydrique, pour engendrer une chlorhydrine, qu'une seconde molécule d'aldéhyde transforme en aldol :

$$C^4H^4O^2 + HCl = C^4H^4O^2(HCl).$$
$$C^4H^4O^2(HCl) + C^4H^4O^2 = HCl + C^8H^8O^4,$$

réaction que Wurtz traduit ainsi qu'il suit dans la théorie atomique :

$$CH^3.CHO + HCl = CH^3.CH\langle^{OH}_{Cl}.$$

$$CH^3.CH\langle^{OH}_{Cl} + CH^3.CHO = HCl + CH^3.CH(OH).CH^2.CHO.$$

L'aldol est un liquide incolore et transparent. Récemment distillé, il est fluide comme de l'eau, même après refroidissement parfait ; abandonné à lui-même, il s'échauffe faiblement au bout de quelques heures, parfois de quelques instants, dégage de la chaleur, devient visqueux et se contracte notablement. Lorsqu'on distille dans le vide ce produit épaissi, il redevient fluide. Il est dès lors vraisemblable que l'aldol fluide subit une polymérisation peu stable, constituant l'aldol ordinaire. Vers zéro, l'aldol est tellement visqueux qu'on peut retourner le vase qui le renferme, sans qu'il s'échappe au dehors. Chauffé doucement, il redevient fluide comme de l'eau, et ce n'est ordinairement qu'après quelques heures qu'il reprend sa consistance sirupeuse.

Sa densité à zéro est égale à 1,11 ; à 16°, elle est de 1,1094, et à 49°,6, de 1,0819. Son indice de réfraction pour le rayon rouge est de 1,455 et de 1,458 pour le rayon jaune ; c'est donc un corps fortement réfringent. Sa saveur est forte, aromatique et amère.

Il est soluble en toute proportion dans l'eau et dans l'alcool ; il est également soluble dans l'éther. Lorsqu'il est pur, sa solution aqueuse est d'une limpidité parfaite.

On peut le chauffer, sans l'altérer sensiblement, jusqu'au voisinage de 100°. Sous une pression de 2^{cc}, il passe à la distillation vers 90°. Au delà de 100°, et à la pression ordinaire, il se décompose à partir de 135° en eau et en aldéhyde crotonique :

$$C^8H^8H^4 - H^2O^2 = C^8H^6O^4.$$

En même temps il se forme des produits de déshydratation oléagineux dont le point d'ébullition varie de 150 à 300°, produits accompagnés d'une petite quantité

d'un nouveau polymère de l'aldéhyde, soluble dans l'eau en toute proportion, bouillant sans altération vers 285°.

A 150°, il ne reste plus dans la cornue qu'une petite quantité d'un liquide visqueux, à peine coloré. Lorsqu'on chauffe brusquement l'aldol, la décomposition continue d'elle-même pendant quelques instants, avec de petits pétillements.

Lorsqu'on le chauffe pendant quelques heures à 60°, dans un courant d'air sec, il se modifie, perd de l'eau et s'épaissit tellement, qu'il prend par le refroidissement l'aspect d'une masse vitreuse, solide, incolore, d'une transparence parfaite, insoluble dans l'eau. Le temps seul lui fait éprouver à la longue une modification analogue : il se remplit de cristaux, séparés par une eau mère épaisse, peu solubles dans l'éther et constituant une modification polymérique, le *paraldol*.

L'aldol réduit énergiquement les sels d'argent en solution ammoniacale, le permanganate de potassium dissous et la liqueur cupropotassique. En présence de l'eau et par digestion au bain-marie, il réduit l'oxyde d'argent humide, avec production d'un miroir; en complétant l'action à l'ébullition, la liqueur filtrée se prend en une masse de longues aiguilles entrelacées représentant du β-oxybutyrate d'argent, sel dont on isole l'acide libre au moyen de l'hydrogène sulfuré. Cet acide est d'ailleurs identique avec celui qui a été obtenu par Wislicenus et Markownikoff, en décomposant par un alcali la cyanhydrine du propylglycol,

Tous les agents oxydants ne conviennent pas pour effectuer cette oxydation régulière. L'acide nitrique, par exemple, attaque l'aldol avec une extrême énergie, et il en est de même de l'acide chromique ou d'un mélange de bichromate de potassium et d'acide sulfurique.

Avec l'acide nitrique étendu, on observe la formation de produits volatils, notamment les aldéhydes éthylique et crotonique, ainsi que la production de plusieurs acides organiques, surtout l'acide oxalique.

Lorsqu'on dirige à — 10° un courant de gaz chlorhydrique dans de l'aldol étendu de deux fois son poids d'eau, la liqueur se colore d'abord en jaune, puis il se sépare une couche épaisse, insoluble dans l'eau, à peine colorée, représentant sans doute le chlorure $C^8H^7ClO^2$:

$$C^8H^8O^4 + HCl - H^2O^2 = C^8H^7ClO^2 = C^8H^6(HCl)(O^2\text{-}).$$

Ce chlorure, éther chlorhydrique de l'aldol, est un aldéhyde-éther qui ne peut être purifié par distillation, car il se décompose avec dégagement d'acide chlorhydrique, en fournissant un liquide à point d'ébullition variable et contenant de l'aldéhyde crotonique. Il s'échauffe au contact de l'eau et de l'oxyde d'argent, avec formation de chlorure d'argent et de crotonate d'argent :

$$C^8H^6(HCl)(O^2\text{-}) = HCl + C^8H^6O^2,$$

$$C^8H^6O^2 + O^2 = C^8H^6O^4.$$

L'aldol s'échauffe au contact de l'acide iodhydrique. En opérant à base température, il se sépare une huile brune, épaisse, sans doute l'iodure correspondant au chlorure précédent.

Chauffé avec l'anhydride acétique, en vase clos, l'aldol donne naissance à des acétates qu'on peut distiller dans le vide.

L'acétate d'aldol, $C^8H^6(C^4H^3O^4)O^2$, en atomes

$$CH^3.CH(C^2H^3O^2).CH^2.CHO,$$

passe un peu au-dessus de 100°, sous une pression de 2^cc^.

Le produit que l'on recueille de 150 à 160°, sous la même pression, paraît constituer un diacétate d'aldéhyde crotonique, $C^8H^6(C^4H^3O^4)^2$, ou un produit de condensation.

Chauffé avec de la potasse ou de l'eau de baryte, l'acétate normal se saponifie, avec mise en liberté d'aldol qui se résinifie.

Le perchlorure de phosphore réagit énergiquement sur l'aldol et se trouve ramené à l'état d'oxychlorure. En modérant la réaction au début par un abaissement convenable de température, et en la complétant vers la fin à l'aide d'une douce chaleur, on obtient un mélange d'oxychlorure et d'un corps chloré qui a pour formule $C^8H^7Cl^3$, dernier corps que l'on peut isoler en décomposant l'oxychlorure par des morceaux de glace. Il reste comme résidu un liquide incolore, épais, qu'il est impossible de purifier, car il se décompose lorsqu'on cherche à le distiller dans le vide ou avec la vapeur d'eau : il se colore d'abord en bleu, puis brunit et finit par se charbonner.

L'aldol fixe par hydrogénation deux équivalents d'hydrogène et se transforme en alcool butylique :

$$C^8H^8O^4 + H^2 = C^8H^{10}O^4 = C^8H^6(H^2O^2)(H^2O^2).$$

Pour effectuer cette réaction, on traite par un amalgame à 5 pour 100 une solution étendue d'aldol, soit 25 à 30 p. d'eau pour une p. d'aldol, en ayant soin de refroidir la liqueur vers zéro et de neutraliser continuellement la soude qui se forme par quelques gouttes d'acide chlorhydrique; mais comme l'amalgame ne se décompose que lentement dans ces conditions, il faut décanter chaque soir la liqueur dans la crainte qu'elle ne devienne alcaline pendant la nuit; autrement elle jaunirait et il se formerait des produits de condensation ou des matières résineuses. Lorsque l'hydrogène cesse d'être absorbé, on enlève avec l'éther des produits de condensation, dont le point d'ébullition est situé au-dessus de 200°. Débarrassée de ces produits, la liqueur aqueuse est évaporée à l'étuve, vers 40°; le résidu est repris par l'alcool absolu, qui sépare du chlorure de sodium; puis, par des distillations et des rectifications, on isole un liquide épais, sucré, bouillant à 201-203°, identique avec le glycol butylénique que Kékulé a obtenu dans l'hydrogénation de l'aldéhyde, isomérique par conséquent avec le butylglycol de Wurtz, dérivé du bromure de butylène.

Lorsqu'on attaque par le sodium de l'aldol dissous dans de l'éther absolu, il se dégage de l'hydrogène et il se sépare une masse jaune, visqueuse, qui brunit rapidement à l'air, même à la température ordinaire. Elle se dissout dans l'eau en donnant une liqueur alcaline; celle-ci étant exactement neutralisée par l'acide sulfurique, puis évaporée, le résidu cède à l'alcool absolu un corps neutre, visqueux, qui ne peut être distillé dans le vide et qui paraît être un polymère de l'aldol.

Dérivés azotés de l'aldol.

Lorsqu'on dirige du gaz ammoniac sec dans de l'aldol dissous dans deux fois son volume d'éther anhydre et refroidi, il se sépare une couche oléagineuse, épaisse, transparente, soluble dans l'eau et dans l'alcool, représentant l'*aldol-ammoniaque* :

$$C^8H^8O^4 + AzH^3 = C^8H^8O^4(AzH^3),$$

en atomes

$$C^4H^8O^2.AzH^3 = CH^3.CH(OH).CH^2.CH\begin{matrix}\diagup OH \\ \diagdown AzH^2.\end{matrix}$$

Ce dérivé est peu stable, car il perd à chaud de l'ammoniaque.

Distillé au bain d'huile, dans un courant de gaz ammoniac, il se décompose partiellement, avec élimination d'eau et formation de bases organiques, dont la plus volatile bout à 178° et est identique avec l'aldéhydine $C^{16}H^{11}Az$ (collidine).

Il se forme en même temps des bases oxygénées liquides, dont l'une passe à la distillation à 150-160°, sous une pression de 2^{cc}, et l'autre vers 170° à la même pression. Ces deux bases présentent une relation très simple avec l'aldéhydine, car leurs formules sont respectivement :

$$C^{16}H^{13}AzO^2$$
$$C^{16}H^{15}AzO^4.$$

Les réactions suivantes rendent compte de leur génération, à partir de l'aldol et de l'ammoniaque :

$$2C^8H^8O^4 + AzH^3 = 3H^2O^2 + C^{16}H^{13}AzO^2$$

$$2C^8H^8O^4 + AzH^3 = 2H^2O^2 + C^{16}H^{15}AzO^4.$$

Ces bases sont peu stables et perdent aisément les éléments de l'eau.

Lorsqu'on chauffe vers 150°, en tubes scellés, l'aldol-ammoniaque avec un excès d'ammoniaque aqueuse, il se dépose des produits résineux, d'où l'on peut extraire les bases liquides qui viennent d'être mentionnées. Soumis à l'évaporation spontanée, le liquide ammoniacal laisse déposer de petits cristaux empâtés dans une eau mère épaisse et brune, cristaux que l'on purifie à l'aide de la trompe et par plusieurs cristallisations dans l'eau bouillante. Ils représentent une base solide, ayant pour formule

$$C^{24}H^{24}Az^4 + 6H^2O^2.$$

Cette nouvelle base, qui perd son eau de cristallisation à 100°, est très soluble dans l'eau bouillante, dont elle se sépare presque entièrement par le refroidissement. 100 p. d'eau à 21° n'en retiennent que 2,55. Elle est beaucoup plus soluble dans l'alcool à 98°, qui en dissout 27,8 à 24°.

Elle s'obtient plus facilement en chauffant l'aldéhyde crotonique à 100°, en vase clos, avec un grand excès d'ammoniaque concentrée. Il est nécessaire de refroidir fortement l'ammoniaque, préalablement saturée de gaz, avant d'y intro-

duire par petites portions l'aldéhyde crotonique; on chauffe ensuite au bain-marie dans des matras en verre épais ou dans des tubes. Après le refroidissement, il se dépose des cristaux, qu'on sépare à la trompe de l'eau mère qui les imprègne. Convenablement concentrée, cette eau mère abandonne de nouveaux cristaux qu'on réunit aux premiers et qu'on purifie par plusieurs cristallisations dans l'eau bouillante. On les obtient alors sous forme de petits prismes orthorhombiques, brillants, s'effleurissant à l'air, en perdant une partie de leur eau de cristallisation. L'équation suivante représente le mode de formation de cette base, qui a été appelée *tricrotonylénamine :*

$$3C^8H^6O^2 + 4AzH^3 = 3H^2O^2 + C^{24}H^{24}Az^4.$$

La tricrotonylénamine cristallisée perd une partie de son eau et fond ensuite lorsqu'on la chauffe graduellement dans un tube. La matière fondue, volatilisable sans décomposition apparente, se condense dans le haut du tube en stries huileuses, qui se solidifient après le refroidissement. Chauffée fortement, la base anhydre se décompose, se colore fortement, en émettant des vapeurs ammoniacales; vers 300°, il reste un résidu poisseux et le tube adducteur renferme une matière cristalline jaune. Toutefois, sous la pression de $0^m,04$, la base paraît distiller vers 180°.

Chauffée vers 150° avec de l'acide chlorhydrique, elle perd son azote à l'état d'ammoniaque et se convertit en une matière résineuse, sans doute par déshydratation partielle et polymérisation de l'aldéhyde crotonique régénéré.

La tricrotonylénamine fournit avec les acides plusieurs séries de sels. Les sels neutres cristallisent mal, mais ils se déposent en beaux cristaux dans un milieu acide.

Le *chlorhydrate*, $C^{24}H^{24}Az^4.3HCl$, cristallise en beaux prismes du type hexagonal. La réaction est acide; il est assez soluble dans l'eau, insoluble dans l'alcool, inaltérable à l'air.

La solution aqueuse ne donne pas de précipité avec le chlorure platinique; mais en soumettant le soluté à l'évaporation, on obtient un *chloroplatinate* rouge orange, sous forme d'une masse cristalline confuse, paraissant contenir deux molécules de chlorure platinique pour une de chlorhydrate.

En ajoutant une grande quantité d'alcool au mélange des deux sels, on voit apparaître un précipité jaune orange, cristallin, qui répond sensiblement à la formule suivante :

$$2(C^{24}H^{24}Az^4.4HCl).3Pt^2Cl^4.$$

Le *nitrate*, $C^{24}H^{24}Az^4.3AzHO^6$, constitue de magnifiques prismes hexagonaux, brillants, solubles dans l'eau, à réaction très acide.

Les *chloro-aurates* sont nombreux.

L'un d'eux se dépose en magnifiques aiguilles jaune d'or d'une solution très acide de chlorhydrate, additionnée de chlorure aurique. Exposés dans le vide, ces cristaux perdent de l'eau, ainsi qu'un peu d'acide chlorhydrique, et se réduisent à l'état d'une poussière d'un jaune pur. Ce sel desséché répond à la formule :

$$C^{24}H^{24}Az^4.4HCl.Au^2Cl^3.$$

Dans un autre échantillon, cristallisé en aiguilles fines, Wurtz a trouvé à l'analyse des chiffres qui conduisent à la formule suivante :

$$C^{24}H^{24}Az^4.5HCl.Au^2Cl^3 + 2H^2O^2.$$

Enfin, lorsqu'on abandonne à l'évaporation spontanée un mélange de chlorhydrate avec un excès de chlorure d'or, il se dépose des cristaux rouge orangé, ayant pour composition :

$$2(C^{24}H^{24}Az^4.4HCl).5Au^2Cl^3.$$

PARALDOL.

Abandonné à lui-même, l'aldol laisse déposer au bout de quelques jours, parfois de quelques semaines, des cristaux incolores, qui finissent par remplir toute la masse, et que l'on isole en dissolvant dans l'éther la portion restée liquide. C'est une modification polymérique de l'aldol, le *paraldol*, ainsi nommé parce que ce corps est à l'aldol ce que le paraldéhyde est à l'aldéhyde ordinaire.

Le paraldol commence à se ramollir vers 80° et fond à 90°. Distillé dans le vide, il donne un peu au-dessous de 100° un liquide qui ne tarde pas à se prendre de nouveau en une masse cristalline.

Il est facilement soluble dans l'eau; sa solution aqueuse, agitée avec de l'éther, ne cède à celui-ci qu'une petite quantité de produit, qui cristallise par évaporation. A 25°, 1 p. de paraldol n'exige que 3.8 p. d'alcool à 99° pour se dissoudre; la solution alcoolique, soumise à l'évaporation, laisse déposer de beaux prismes anorthiques.

Il exige 20 fois son poids d'éther pour se dissoudre, à la température de 23°. La solution, saturée à l'ébullition, l'abandonne en partie à l'état cristallisé par le refroidissement; l'eau mère fournit une nouvelle quantité de cristaux à l'évaporation, mais il reste finalement, comme avec l'alcool, une certaine quantité d'un liquide sirupeux, qui n'est autre chose que de l'aldol.

Le paraldol est doué de propriétés réductrices énergiques, à la manière de son générateur.

Chauffé avec de l'eau et de l'oxyde d'argent, il donne naissance à du β-oxybutyrate d'argent.

DIALDANE.

Formules { Équiv. . . . $C^{16}H^{14}O^6$
{ Atom. . . . $C^8H^{14}O^3$.

Le dialdane prend naissance dans la préparation de l'aldol, en quantité d'autant plus grande que le contact a été plus prolongé et que la liqueur a pris une teinte plus foncée. En étendant d'eau et en neutralisant par le carbonate de soude, il se dépose d'abord une huile noirâtre, qui abandonne parfois des cristaux avec le temps;

après la séparation de ce corps, il se dépose ensuite une matière demi-solide, d'un brun jaunâtre, d'apparence mamelonnée ; le liquide, parfaitement neutralisé, laisse encore déposer, du jour au lendemain, une petite quantité de ce produit. On réunit le tout, on le comprime dans du papier, ou encore on le soumet à l'action de la trompe sur un entonnoir, et, après ce traitement qui a pour but d'enlever les matières huileuses, on le fait bouillir avec de l'eau. Il fond dans l'eau en grosses gouttes oléagineuses, qui finissent par disparaître peu à peu à l'ébullition ; on prolonge celle-ci, en agitant fréquemment et en employant une quantité d'eau insuffisante pour dissoudre le tout.

La solution, filtrée sur un filtre mouillé, est abandonnée à elle-même ; il s'y dépose peu à peu des cristaux, dont la proportion augmente graduellement. On les réunit et on les purifie par plusieurs cristallisations dans l'eau bouillante. Ils constituent le *dialdane*, corps qui dérive de deux molécules d'aldol, formant du dialdol, $C^{16}H^{16}O^{8}$, avec perte d'une molécule d'eau :

$$2C^{8}H^{8}O^{4} - H^{2}O^{2} = C^{16}H^{14}O^{6}.$$

Le dialdane cristallise en petits grains ou en paillettes qui n'acquièrent jamais de grandes dimensions. Il est peu soluble dans l'eau froide, assez soluble dans l'eau bouillante. La solution, saturée à chaud, ne le laisse déposer que lentement, car elle reste volontiers sursaturée. Une telle solution refroidie, malgré la présence de cristaux déjà formés, retient encore 4 pour 100 de dialdane après 15 jours, alors que 100 p. d'eau à 12° n'en dissolvent que 0.692.

Il est très soluble dans l'alcool bouillant, qui l'abandonne par le refroidissement, à l'état cristallisé. 100 p. d'éther pur, à 22°, n'en prennent que 0.87.

Il fond à 139-140° et peut rester longtemps en surfusion.

Il peut être distillé dans le vide ; le liquide condensé est incolore, s'épaissit par le refroidissement, mais sans cristalliser. Toutefois, maintenu pendant quelque temps à 100°, il finit par se prendre en une masse cristalline.

Au contact de l'amalgame de sodium, il fixe de l'hydrogène, sans former de produits résineux, si l'on opère au voisinage de zéro, et si l'on maintient la liqueur légèrement acide par des additions fréquentes d'acide chlorhydrique. Évaporée à siccité au bain-marie, après neutralisation, elle cède à l'alcool un corps visqueux, à peine coloré, doué d'une saveur faiblement amère, soluble dans l'eau et dans l'alcool, distillant entre 185 et 195°, sous une pression de 5^{cc}.

Le dialdane réduit énergiquement les sels d'argent : chauffé avec de l'eau et de l'oxyde d'argent, il engendre un acide cristallisé, l'*acide dialdanique*.

L'oxydation se produit également, même à froid, avec le permanganate de potassium ; en évitant un trop grand excès de réactif, la liqueur devient à peine alcaline, et on obtient, après filtration, un liquide parfaitement incolore. Ce liquide concentré abandonne à l'éther une petite quantité de dialdane, puis fournit à l'évaporation une notable quantité de dialdanate de potassium.

Chauffé à 100° pendant 48 heures avec un grand excès d'ammoniaque aqueuse, dans des matras en verre vert, le dialdane se dissout ; par le refroidissement, on voit se déposer une matière résineuse, incolore, constituant une nouvelle base oxygénée ; une portion notable reste en solution et se précipite lorsqu'on soumet le liquide ammoniacal à l'ébullition. Après le départ de l'ammoniaque, on filtre la

liqueur bouillante et on réunit le dépôt formé à celui qui s'est déposé en premier lieu ; on dissout le tout dans l'éther, on évapore et on dessèche dans le vide. On obtient ainsi une masse transparente, amorphe, qui se détache sous forme d'écailles ou de lamelles incolores, ayant pour formule $C^{32}H^{28}Az^{2}O^{6}$:

$$2C^{8}H^{14}O^{6} + 2AzH^{3} = C^{32}H^{28}Az^{2}O^{6} + 3H^{2}O^{2}.$$

Cette base est très soluble dans l'eau, l'alcool et l'éther. Sa solution aqueuse, qui est très amère, présente une réaction alcaline, se trouble peu à peu et laisse déposer une masse isomérique, blanche, amorphe, insoluble dans l'eau; en outre, cette solution aqueuse jouit de la singulière propriété de se coaguler à l'ébullition et de redevenir limpide par le refroidissement.

Le *chlorhydrate*, $C^{32}H^{28}Az^{2}O^{6}.2HCl$, s'obtient en dirigeant un courant lent d'acide chlorhydrique dans une solution éthérée de la base. Il est sous forme d'une masse grenue, jaunâtre, très soluble dans l'eau, déliquescente. Sa solution aqueuse, qui est acide, ne précipite pas le chlorure platinique ; avec le chlorure d'or, elle donne un abondant dépôt cailleboté, soluble dans l'alcool.

Acide dialdanique.

Formules { Équiv. . . . $C^{16}H^{14}O^{8}$
{ Atom. . . . $C^{8}H^{14}O^{4}$.

L'acide dialdanique, isomérique avec l'acide subérique, se forme par l'addition de 2 équivalents d'oxygène au dialdane :

$$C^{16}H^{14}O^{6} + O^{2} = C^{16}H^{14}O^{8}.$$

La solution de son sel potassique, additionnée d'acide sulfurique, le cède à l'éther et l'abandonne par évaporation sous forme de cristaux. Pour l'extraire du sel d'argent, obtenu comme il a été dit ci-dessus, on évapore au bain-marie le liquide filtré; ce dernier subit pendant cette opération une oxydation partielle et laisse un résidu noirâtre qu'on prive par l'alcool absolu d'une petite quantité de produit neutre, non attaqué. Le sel d'argent dissous dans l'eau bouillante, se dépose alors sous forme de houppes cristallines, formées de petites lamelles incolores. La solution de ces cristaux, décomposée par l'hydrogène sulfuré, abandonne par concentration l'acide dialdanique à l'état cristallisé.

Il cristallise en petits prismes clinorhombiques, brillants, incolores, fusibles à 80°, pouvant être distillés dans le vide. Sous une pression de 20mm, il passe à 198°. Il est très soluble dans l'eau et dans l'alcool, moins facilement dans l'éther ; sa dissolution aqueuse est très acide.

Il est monobasique et neutralise parfaitement les bases.

Le *sel de potassium*, $C^{16}H^{13}KO^{8}$, s'obtient en saturant sa solution acide par le carbonate de potasse. Il est sous forme de cristaux transparents, qui deviennent opaques à l'air. Exposé à l'air humide, il tombe en déliquescence ; à l'état sec, il est assez soluble dans l'alcool bouillant à 98°.

Son soluté aqueux, additionné d'une solution concentrée de nitrate d'argent, se prend en un magma cristallin, qui constitue le sel argentique.

Le *sel de sodium*, $C^{16}H^{15}NaO^8$, est en lamelles transparentes, solubles dans l'eau et dans l'alcool.

Le *sel de baryum* n'a pu être obtenu à l'état cristallisé par le refroidissement ou par l'évaporation de sa solution alcoolique, laquelle est précipitée par l'éther sous forme d'un produit pulvérulent. A l'état sec, c'est une masse dure, vitreuse, amorphe.

Le *sel de calcium*, $C^{16}H^{15}CaO^8$, s'obtient comme les précédents par la saturation de l'acide libre. Il est en cristaux non déliquescents, très solubles dans l'eau. L'alcool bouillant le dépose par le refroidissement en mamelons aiguillés, cristallisés et hydratés.

Les sels de *zinc* et de *plomb* sont solubles, difficilement cristallisables.

Les solutions aqueuses et alcooliques des dialdanates alcalins et de l'acétate de plomb peuvent être mélangées sans qu'il se forme de précipité.

ALDÉHYDE PYROMUCIQUE.

Formules { Équiv. . . . $C^{10}H^4O^4 = C^{10}H^2(H^2O^2)(O^2—)$
Atom. . . . $C^5H^{10}O^2 =$ CH : CH / CH.C.CHO / \\O/

Syn. : *Furfural*, — *Furfurol*.

Historique.

Dobereiner a observé le premier, vers 1831, que dans la préparation de l'acide formique au moyen de l'amidon, du peroxyde de manganèse et de l'acide sulfurique étendu, il se forme une huile volatile, qu'il désigne sous le nom d'***huile artificielle de fourmis***[1]. Stenhouse obtient ensuite le même produit en distillant un mélange de 2 parties de farine d'avoine, 2 p. d'eau et 1 p. d'acide sulfurique concentré, jusqu'à dégagement d'acide sulfureux. Fownes l'obtint à son tour, et en quantité plus considérable, en distillant un mélange de son et d'acide sulfurique étendu[2]; il lui donna le nom de *furfurol* (*furfur*, son; *oleum*, huile). Il l'obtint encore, dans les mêmes conditions, en remplaçant le son par la farine de blé ou d'avoine, le tourteau de graine de lin, le péricarpe de la noix de coco, la sciure de bois, particulièrement celle de noix d'acajou. On peut aussi traiter toutes ces substances par l'acide chlorhydrique, mais l'acide sulfurique est plus avantageux,

1. *Ann. der Chem. und Pharm.*, t. III, p. 141.
2. *Même recueil*, t. XXV, p. 301; t. LXXIV, p. 278.
3. *Même recueil*, LIX, p. 52.

parce qu'il ne passe pas à la distillation. Suivant Voelkel, le furfurol existe en petite quantité dans le liquide huileux qu'on obtient par la distillation du sucre.

Dans la préparation de la garaneine par l'acide sulfurique, il se produit, suivant Stenhouse, du furfurol accompagné d'un isomère qu'on enlève par un traitement à l'acide sulfurique étendu et un peu de bichromate de potassium.

On a observé sa formation, en quantité notable, dans la distillation du bois, chauffé au-dessous de 200° (Heill) ; ou encore en vase clos, vers 170°, pendant quelques heures (G. Greville, H. Müller). Förster l'a trouvé parmi les produits qui résultent de la destruction du sucre sous l'influence des acides étendus ; aussi, a-t-on constaté sa présence dans la plupart des liquides fermentés, comme les vins, les bières, les alcools de mauvais goût. Suivant Förster, lorsqu'on fait fermenter une solution de sucre de canne, et qu'on distille ensuite les deux tiers du liquide après saturation exacte, on constate la présence du furfurol dans le produit distillé : une faible portion est déjà entraînée à la distillation par l'alcool éthylique, et la majeure partie passe avec l'alcool amylique, dont le point d'ébullition est très rapproché du sien.

V. Meyer a constaté la présence du furfurol dans un acide acétique concentré, qui donnait en présence de l'aniline une coloration rouge intense. D'ailleurs, le spectre d'absorption du liquide coloré a été trouvé le même que celui fourni par un mélange d'aniline et d'acide acétique pur, additionné d'une faible quantité de furfurol. La coloration rouge disparaît après une distillation préalable de l'acide acétique sur l'acide chromique.

Quant à la matière furfurogène, elle est mal connue. Suivant Cahours, l'amidon, le ligneux, le gluten, ne fournissent pas trace de furfurol à la distillation, en présence des acides étendus. Il en est de même du son distillé avec l'eau seulement ; même résultat négatif avec les gommes et les matières albuminoïdes. Le furfurol doit donc tirer son origine d'un principe particulier contenu dans le son et dans la matière incrustante des cellules du bois. En effet, lorsqu'on distille 4100 grammes de son avec autant d'acide sulfurique étendu de 2 p. d'eau, on obtient 114 grammes de furfurol, soit 2,5 pour 100 ; mais si la même quantité de matière première a été traitée à froid par une lessive alcaline, on n'obtient plus par l'acide sulfurique que 0,7 pour 100 de furfurol.

L'alcide sulfurique étendu paraît dissoudre aisément la matière furfurogène. Du son traité par de l'eau bouillante, ne contenant que 2,5 pour 100 d'acide sulfurique, laisse 25 à 35 pour 100 d'un résidu qui ne fournit plus de furfurol ; par contre, la solution, soumise à la concentration, puis à la distillation, fournit du furfurol. Si l'on sature cette solution par la chaux pour enlever l'acide sulfurique, on obtient à l'évaporation un sirop noir, à saveur sucrée, donnant avec l'alcool un précipité gommeux qui engendre du furfurol. Comme le son renferme de l'amidon, celui-ci est partiellement transformé en dextrine et en glucose, qui accompagnent la substance furfurogène (Gudkow).

Pour avoir cette dernière exempte d'hydrate de carbone, Gudkow a essayé de l'extraire des excréments de porcs nourris avec du son. On épuise les matières avec de l'eau bouillante, on traite les résidus par de l'eau contenant 0,7 pour 100 d'acide sulfurique : la solution neutralisée par le carbonate de baryum, concentrée par évaporation, donne avec l'alcool un précipité gommeux, brun, amorphe, soluble

dans l'eau, dégageant du fulfurol lorsqu'on l'attaque par de l'acide sulfurique étendu de 3 p. d'eau.

On admet que le furfurol dérive normalement d'un alcool diatomique, le glycol pyromucique $C^{10}H^{6}O^{4}$:

$$C^{10}H^{2}(H^{2}O^{2}) - H^{2} = C^{10}H^{2}(H^{2}O^{2})(O^{2}-).$$

Il a été étudié dans ces dernières années par plusieurs chimistes, notamment par Baeyer, H. Schiff, Rob, Schiff et Tassinari, Radzizewski, E. Fischer, O. Tœnnies, Schmidt, Claisen, Limpricht, Atterberg, O. Wallach, etc., etc.

Préparation.

On mélange intimement, dans un petit alambic, 1000 grammes de son, 1000 grammes d'eau et 500 grammes d'acide sulfurique concentré, puis on chauffe ce mélange jusqu'à ce qu'il devienne fluide ; on lute l'appareil et on chauffe plus fort. Dès qu'il commence à se dégager de l'acide sulfureux, on ajoute 500 grammes d'eau et on continue la distillation jusqu'à ce que l'acide sulfureux se dégage en plus grande quantité. On cohobe le produit distillé et on distille la moitié du liquide; on neutralise par l'hydrate de chaux et on distille encore une fois. Il passe alors un liquide jaune, huileux, pesant, dont on obtient une nouvelle portion par la rectification du liquide aqueux qui a passé en même temps. On dessèche sur du chlorure de calcium et on rectifie une dernière fois (Fownes).

Cahours conseille d'introduire, dans un alambic de 72 à 75 litres, 1500 grammes de son, 1250 grammes d'acide sulfurique étendu au préalable de trois fois son poids d'eau, et d'arrêter la distillation dès qu'il commence à se manifester une forte odeur d'acide sulfureux. En répétant quatre fois la même opération, on opère en tout sur 6 kilogrammes de son, 5 kilogrammes d'acide sulfurique et 12 litres d'eau, ce qui fournit 104 grammes de furfurol, ainsi qu'une eau mère saturée qui donne par l'ammoniaque 54 grammes de furfuramide, répondant à 57 grammes de furfurol. Le rendement est donc de 158 grammes, soit 2,65 %. En tenant compte des pertes inévitables qui se produisent dans les opérations de ce genre, Cahours estime que le son fournit 2,8 % de furfurol.

Babo trouve plus avantageux de distiller 15 p. de son avec 5 à 6 p. de chlorure de zinc et quantité suffisante d'eau pour former une pâte, qu'on distille dans un alambic jusqu'à ce que le résidu se charbonne. Il passe d'abord de l'eau, puis du furfurol, et, vers la fin de l'opération, on voit apparaître de l'acide chlorhydrique et une matière grasse solide qui surnage. On filtre pour séparer cette dernière, on neutralise par un alcali, et on soumet le liquide à une nouvelle rectification. L'eau mère est utilisée pour donner de la furfuramide.

Ni l'amidon, ni la pectine ne fournissent de furfurol par le chlorure de zinc. Il ne s'en forme pas non plus lorsqu'on distille le son avec le chlorure de calcium.

Propriétés.

Le furfurol est un liquide incolore, qui s'altère lentement au contact de l'air et finit par noircir; il se garde mieux sous une couche d'eau. Son odeur participe à la fois de celles des essences de cannelle et d'amandes amères. Sa densité est de 1,164, à la température de 16°; sa densité de vapeur a été trouvée égale à 3,546 (Théorie : 3,349). Il bout à 162° (Cahours), à 166° (Sthenhouse). Il est très soluble dans l'alcool; à 13°, il exige 11 p. d'eau pour se dissoudre. L'acide sulfurique le dissout à froid sans coloration, mais à chaud, le mélange se charbonne; l'acide chlorhydrique se comporte de la même manière.

Il est loin de donner des réactions nettes. Ainsi, le chlore et le brome l'attaquent avec énergie et on n'isole finalement que des produits noirs et résinoïdes. L'acide nitrique concentré, même étendu, donne de l'acide oxalique, au lieu de fournir, soit un acide par simple fixation d'oxygène, soit un dérivé nitré. Un mélange d'acide sulfurique et de peroxyde de manganèse, ainsi que l'acide chromique, n'engendrent qu'une matière brune, dont la nature n'est pas connue. Avec l'acide nitreux, on observe la formation de produits résineux; en solution éthérée, l'action ne se produit qu'après l'évaporation de l'éther, mais elle est alors d'une grande violence. En un mot, la plupart des réactifs ont une grande tendance à convertir le furfurol en produits humiques. Toutefois, quelques-uns fournissent des dérivés réguliers, comme l'oxyde d'argent et l'ammoniaque, celle-ci donnant de la furfuramide, celui-là de l'acide pyromucique.

Bouilli avec de l'oxyde d'argent, ou simplement de l'eau, le furfurol se change en acide pyromucique :

$$C^{10}H^{4}O^{4} + O^{2} = C^{10}H^{4}O^{6}.$$

Cette réaction confirme donc l'opinion émise autrefois par Gerhardt, à savoir que le furfurol est l'aldéhyde de l'acide pyromucique (Schultz).

L'attaque par l'oxyde d'argent ne donne guère qu'un rendement de 14 pour 100. Il est plus avantageux de traiter le furfurol, 25 grammes par exemple à la fois, par son volume d'une solution de potasse suffisamment concentrée pour que l'attaque commence immédiatement, sans cependant être trop énergique. Après quelque temps, il se dépose des cristaux de pyromucate de potassium, alors que l'eau mère, épuisée par l'éther, abandonne à ce véhicule du furfurol non attaqué et de l'alcool furfurolique, $C^{10}H^{6}O^{4}$. La solution éthérée étant évaporée, additionnée d'eau et distillée tant qu'il passe du furfurol, l'alcool reste comme résidu.

L'alcool furfurolique, qui ne peut être distillé sans se résinifier partiellement, est soluble dans l'alcool, dans l'éther et dans 20 p. d'eau. L'acide chlorhydrique lui communique une coloration verte, analogue à celle qu'il produit avec le furfurol en présence des phénols (Baeyer). La potasse à chaud le détruit avec production d'acides formique, acétique et succinique. Son point d'ébullition paraît situé entre 170 et 180° (Limpricht).

Traité par l'urée, en présence d'un peu d'acide, le furfurol en solution aqueuse développe une magnifique coloration violette, qui disparaît après quelque temps

pour faire place à des flocons amorphes, noirs, insolubles dans les réactifs. Toutefois, une solution de furfurol anciennement préparée ne fournit plus qu'une coloration rose.

Ces phénomènes de coloration apparaissent au contact de l'allantoïne, mais d'une manière moins nette. Ils ne se produisent pas avec les acides sulfurés, les acides urique, oxalurique, parabanique, cyanurique et glycocholique, l'alloxane, la créatine, la taurine. Pour rendre la réaction sensible, on verse une goutte d'acide chlorhydrique sur un cristal imprégné d'une goutte d'une solution concentrée de furfurol : la couleur passe du jaune au vert, du bleu au violet et devient finalement d'un beau pourpre (H. Schiff).

En présence de la résorcine et du pyrogallol et sous l'influence de l'acide chlorhydrique, le furfurol donne naissance à une magnifique matière bleu indigo, qui se dissout dans l'eau avec une couleur verte et que l'acide chlorhydrique précipite en flocons bleus (Baeyer).

En raison de sa fonction aldéhydique, le furfurol s'unit à un grand nombre de corps, combinaisons qui ont été signalées par Baeyer, Schmidt, Claisen, etc. C'est ainsi qu'il se comporte comme l'aldéhyde benzoïque dans la réaction de Perkin avec l'anhydride acétique et l'acétate de sodium ; qu'il se combine aux aldéhydes de la série grasse, en perdant de l'eau, sous l'influence des alcalis, etc. Quelques-uns de ces dérivés seront signalés plus loin.

Métafurfurol et Fucusol.

A côté du furcurol viennent se placer deux corps mal connus, le ***métafurfurol*** et le ***fucusol***.

Sous le nom de ***métafurfurol***, Stenhouse a signalé un corps très oxydable, contenu dans le furfurol brut.

Son point d'ébullition est plus élevé que celui du furfurol. A la distillation, il se transforme partiellement en une résine brune, prenant une belle couleur rouge sous l'influence des acides minéraux. Il ne forme pas de produit cristallin avec l'ammoniaque, mais seulement une matière brune et résineuse. Avec l'acide nitrique, il donne un acide azoté, cristallisable, qui se transforme en chloropicrine par l'action de l'acide chlorhydrique ou d'une solution de chlorure de chaux.

Suivant Stenhouse, plusieurs algues marines (***Fucus vesiculosus F. nodosus, F. serratus***), distillées avec de l'acide sulfurique étendu, fournissent une huile qui possède la composition du furfurol, le *fucusol*, mais qui en diffère par plusieurs caractères.

L'odeur, la saveur et la densité sont sensiblement les mêmes, mais le point d'ébullition est plus élevé (170-171°). La solubilité est différente : le fucusol exige 14 p. d'eau à 13° pour se dissoudre. Sa stabilité est moins grande ; l'acide sulfurique le colore en brun verdâtre, l'acide nitrique en jaune, l'acide chlorhydrique en vert. Enfin, avec l'ammoniaque, on obtient la *fucusamide*, isomère avec la furfuramide, moins stable que cette dernière, éprouvant d'ailleurs sous l'influence des alcalis et de l'hydrogène sulfuré des transformations analogues. C'est ainsi que la

fucusamide, bouillie avec une lessive alcaline, se transforme en *fucusine* et en une matière résineuse, etc.

THIOFURFOL.

Formules { Équiv. . . . . . $C^{10}H^4S^2O^2$.
Atom. . . . . . C^5H^4SO.

Syn. : *Furfurol sulfuré.*

Ce dérivé prend naissance lorsqu'on fait agir le sulfhydrate d'ammonium sur une dissolution de furfurol. Il se forme également en traitant par l'hydrogène sulfuré une dissolution alcoolique de furfuramide. Cette dissolution est-elle étendue et le courant de gaz est-il très lent, il se dépose une poudre blanche, d'apparence cristalline; est-elle chaude et concentrée, avec un courant rapide, le furfurol sulfuré se dépose sous forme d'une masse résineuse. Il est à noter que la furfurine ne donne rien de semblable, même lorsqu'on fait passer pendant longtemps un courant de gaz dans la dissolution alcoolique.

Le thiofurfol exhale à chaud une odeur forte et désagréable; chauffé plus fortement, il brûle à l'air avec une flamme bleuâtre, un peu fuligineuse, en répandant une forte odeur d'acide sulfureux. A la distillation, il se décompose entièrement en donnant naissance à une belle matière cristallisée, qui ne renferme plus de soufre et qui paraît se former d'après l'équation suivante :

$$2C^{20}H^4S^2O^2 = C^2S^4 + C^{18}H^8O^4.$$

Purifié par deux ou trois cristallisations dans l'alcool, il est sous forme de longues aiguilles incolores, brillantes, dures, mais fusibles et faciles à réduire en poudre. Il est insoluble dans l'eau froide; l'eau bouillante n'en prend qu'une petite quantité qu'elle abandonne en petits cristaux aiguillés par le refroidissement. Il est soluble, surtout à chaud, dans l'alcool et dans l'éther; mais la dissolution alcoolique s'altère lentement à l'air en prenant une teinte brune; l'acide nitrique l'attaque énergiquement avec formation d'acide oxalique.

L'acide sélénhydrique exerce sur la solution alcoolique de la furfuramide une réaction analogue à celle que détermine l'hydrogène sulfuré : la liqueur se trouble et laisse déposer une matière résinoïde, très altérable, qui constitue le *séléniofurfol* ou *furfurol sélénié*, $C^{10}H^4Se^2O^2$.

Dérivés azotés du furfurol.

Furfuramide et furfurine.

Formules { Équiv . . . . $C^{30}H^{12}Az^2O^6$.
{ Atom. . . . . $C^{15}H^{12}Az^2O^3$.

De tous les réactifs, l'ammoniaque aqueuse est celui qui fournit avec le furfurol les résultats les plus nets : au contact de ces deux corps, il se forme une matière cristalline qui résulte de l'union de trois molécules de furfurol avec deux molécules d'ammoniaque, moins trois molécules d'eau :

$$3C^{10}H^4O^4 + 2AzH^3 - 3H^2O^2 = C^{30}H^{12}Az^2O^6.$$

Le produit de la réaction est insoluble dans l'eau froide. On le recueille sur un filtre, et lorsque l'ammoniaque est évaporée, on le dessèche sous une cloche sulfurique.

La furfuramide est en aiguilles à peine colorées en jaune, très solubles dans l'alcool et dans l'éther. La solution alcoolique, saturée à chaud, la dépose en faisceaux d'aiguilles minces et raccourcies. L'eau bouillante, et même l'alcool bouillant, l'attaquent lentement en reproduisant les générateurs ; ce dédoublement s'opère lentement dans une atmosphère humide, rapidement avec les acides étendus.

Lorsqu'on la chauffe, elle fond, s'enflamme, brûle avec une flamme fuligineuse, en laissant un léger résidu de charbon.

Mais son caractère le plus remarquable, c'est la transformation isomérique qu'elle éprouve sous l'influence des alcalis : elle se transforme en ***furfurine***, véritable alcaloïde, comparable aux alcaloïdes naturels.

Pour opérer cette transformation, on introduit la furfuramide dans un ballon contenant un grand excès d'une solution bouillante de potasse diluée. Au bout de 12 à 15 minutes d'ébullition, la furfurine se dépose par le refroidissement sous forme d'une huile qui se concrète rapidement, en même temps que le reste de la matière encore dissoute se dépose peu à peu à l'état cristallisé. On lave le dépôt, on le dissout dans un grand excès d'une solution chaude et bouillante d'acide oxalique. Filtré à chaud, le liquide laisse déposer des feuillets d'oxalate acide, plus ou moins colorés, que l'on décolore au moyen du noir animal lavé. Le sel purifié dissous dans l'eau bouillante, est décomposé par l'ammoniaque.

La furfurine cristallise dans l'eau bouillante en fines aiguilles rhombiques, blanches, soyeuses, rappelant celles de la caféine. Elle est sans odeur, sa saveur est faible, alors que ses sels sont fort amers.

Elle est insoluble dans l'eau froide ; elle exige pour se dissoudre 135 p. d'eau bouillante, d'où elle se dépose à peu près complètement par le refroidissement. Elle est très soluble dans l'alcool et dans l'éther. Ses solutés ont une réaction alcaline.

Elle fond à 116° (Bahrmann) en un liquide huileux, à peine coloré, qui devient dur et cristallin par le refroidissement. Chauffée plus fortement, elle prend feu et brûle avec une flamme fuligineuse, en ne laissant qu'une trace de charbon.

Elle ne donne pas de dérivé sulfuré, comme la furfuramide, sous l'influence de l'hydrogène sulfuré.

Elle neutralise parfaitement les acides les plus énergiques pour former des sels, qui sont décomposés par les alcalis.

Ces sels s'obtiennent directement en dissolvant la furfurine dans les acides. Ils ne précipitent pas les solutions de baryum, de calcium, de fer, de cuivre et d'argent; mais le chlorhydrate de furfurine précipite le sublimé en blanc, et le chlorure de platine en jaune. Bouillie avec une solution de chlorure d'ammonium, la furfurine déplace l'ammoniaque.

Le *chlorhydrate de furfurine*, $C^{30}H^{12}Az^{2}O^{6}.HCl.PtCl^{2}$, s'obtient en saturant à chaud l'acide chlorhydrique par la furfurine.

Sel neutre, en aiguilles soyeuses, très solubles dans l'eau, moins solubles dans un excès d'acide chlorhydrique.

Le *chloroplatinate*, $C^{30}H^{12}Az^{2}O^{6}.HCl + H^{2}O^{2}$, est un précipité cristallin, jaune clair, altérable par la chaleur. Il cristallise dans l'alcool en longues aiguilles.

Le *perchlorate* est en longs prismes, très minces, cassants, à éclat vitreux, fort solubles dans l'eau et dans l'alcool. Les cristaux, qui deviennent opaques vers 60°, fondent à 150-160° en une masse liquide. Ils appartiennent au système rhombique et contiennent 4,04 pour 100 d'eau de cristallisation (Dauber).

L'*azotate*, $C^{30}H^{12}AzO^{6}.AzHO^{6}$, est en cristaux durs, transparents, très solubles dans l'eau, peu solubles dans un excès d'acide chlorhydrique. Ils s'effleurissent dans un air sec et appartiennent au système rhombique (Miller).

L'*oxalate neutre* cristallise en cristaux aiguillés.

L'*oxalate acide*, $C^{30}H^{12}Az^{2}O^{6}.C^{4}H^{2}O^{8}$, qui est fort soluble à froid, cristallise avec facilité dans une dissolution préparée à chaud. Il est en tables incolores, à réaction acide.

L'*acétate*, qui est très soluble, ne cristallise que difficilement.

Une solution éthérée de furfurine, traitée par le chlorure acétique, fournit un dépôt d'aiguilles blanches, microscopiques, altérables à la lumière. Ce corps se dissout dans l'alcool en se décomposant; il suffit, en effet, d'ajouter de l'éther à la solution alcoolique pour précipiter immédiatement du chlorhydrate de furfurine. Le liquide filtré laisse ensuite déposer à la longue de la *monacétylfurfurine*, $C^{30}H^{11}(C^{4}H^{3}O^{2})O^{6}Az^{2}$, qui cristallise en cristaux brillants, fusibles à 248°.

Le chlorure de benzoyle, en réagissant sur une solution éthérée de furfurine, fournit un dépôt de cristaux que l'alcool chaud dédouble en chlorhydrate de furfurine et en *oxéthylbenzoylfurfurine*, en atomes,

$$C^{15}H^{11}O^{3}Az^{2} \begin{cases} C^{7}H^{5}O \\ OC^{2}H^{5}, \end{cases}$$

aiguilles microscopiques, fusibles vers 290°, insolubles dans l'eau, l'alcool froid et l'éther, solubles à chaud dans le chloroforme et l'acide acétique cristallisable.

Enfin, le chlorocarbonate d'éthyle donne avec la furfurine, en solution dans l'éther absolu, du chlorhydrate de furfurine, qui reste en dissolution, et un préci-

pité blanc, cristallin, fusible à 124°, à peine soluble dans l'eau, insoluble dans l'éther, soluble à chaud dans l'alcool, ayant pour formule $C^{30}H^{14}(C^2O^4.C^4H^5)O^6Az^2$ (Bahrmann).

PRODUITS DE CONDENSATION AVEC LES AMINES.

Ces dérivés, qui ont été décrits par Stenhouse et par H. Schiff, se font remarquer par la belle couleur rouge de leurs sels.

Le *chlorhydrate de furfurodianiline*,

$$C^{34}H^{18}Az^2O^4.HCl = C^{10}H^4O^4(2C^{12}H^7Az).HCl,$$

s'obtient en ajoutant 65 grammes de chlorhydrate d'aniline dans 400 grammes d'une solution alcoolique contenant 48 grammes de furfurol.

Il est en cristaux rouges, à reflets irisés, insolubles dans l'eau, la benzine, le sulfure de carbone. Il se dépose de sa solution alcoolique bouillante en aiguilles rouge pourpre, inaltérables à l'air. Il est décomposé par les acides et les alcalis, même par l'eau bouillante.

L'ammoniaque concentrée met en liberté la base, sous forme d'une masse brune, amorphe, d'apparence circuse, insoluble dans l'eau, très soluble dans l'alcool et dans l'éther.

La *furfurotoluidine* est une base qui présente les mêmes caractères que la précédente. C'est un produit pulvérulent, amorphe, assez stable, donnant des sels rouges avec les acides.

La *furfurodiphénylamine* s'obtient en chauffant à 150° une molécule de furfurol avec deux molécules de diphénylamine.

Masse cristalline, donnant avec l'acide chlorhydrique un sel bronzé, soluble en rouge intense dans l'alcool, colorable en vert par le chlorure platinique, décomposable par recristallisation dans l'alcool.

La *furfuronitraniline*,

$$C^{10}H^4O^4.C^{12}H^6(AzO^4)Az,$$

qui se prépare au moyen du furfurol et d'une dissolution alcoolique de nitraniline, est en cristaux perdant de l'eau à 100°.

Le chlorhydrate constitue de petites lamelles à éclat cuivré, donnant avec l'alcool une couleur rouge cramoisi intense, qu'un excès d'acide chlorhydrique fait disparaître.

Le *paramidophénol* s'unit au furfurol avec élimination d'une molécule d'eau :

$$C^{12}H^5(AzH^2)O^2 + C^{10}H^4O^4 = H^2O^2 + C^{10}H^2O^2.C^{12}H^5(AzH^2)O^2.$$

Cette *oxyfurfuraniline* s'obtient en mélangeant les solutions aqueuses des deux corps constituants.

Elle est en prismes jaune clair, solubles dans l'alcool, fusibles à 180-182°, mais en se décomposant. Elle est peu stable, car elle se colore en vert à la lumière.

Le chlorhydrate s'obtient en évaporant à 50-60° une solution alcoolique de la base avec du chlorhydrate d'ammoniaque. C'est une masse cristalline, à reflets

cantharidiques, facilement soluble dans l'alcool, plus difficilement dans l'eau, qu'elle colore en rouge fuchsine.

La *difurfuro-métacrésylène-diamine*, $C^{10}H^2O^2[C^{10}H^2O^2(C^{14}H^{10}Az^2)]$, en atomes,

$$C^7H^6Az^2(C^5H^4O)^2,$$

se forme lorsqu'on additionne de furfurol une solution alcoolique au dixième de métacrésylène-diamine (*diamido-toluol*).

Elle est en petites aiguilles orangées, décomposables sans fusion vers 120°.

Son chlorhydrate est rouge cramoisi, soluble dans l'eau et dans l'alcool; une grande quantité d'eau le décompose, en le décolorant.

Le chloroplatinate est cristallisé.

La *difurfuro-orthocrésylène-diamine, crésylène-furfuraldéhydine* de Ladenburg, s'obtient en faisant réagir l'aldéhyde sur la base. On chauffe le mélange à 100° et on épuise à chaud le produit par l'acide chlorhydrique; on décolore le soluté par le noir lavé et on concentre à cristallisation, ce qui fournit des cristaux blancs, grenus. La solution aqueuse et bouillante de ce sel est décomposée par la potasse : il se sépare une huile qui cristallise aussitôt et qu'on purifie par cristallisation dans l'alcool faible.

Cette base, isomérique avec la précédente, est en prismes soyeux qui fondent à 115-116°. Elle est soluble dans l'alcool, l'éther et la benzine, à peine dans la ligroïne froide; elle se dissout à chaud dans les acides chlorhydrique et sulfurique étendus; ces solutions fournissent par l'acide nitrique des aiguilles incolores, cristallisables dans l'alcool, constituant l'azotate $C^{34}H^{14}Az^2O^4.AzHO^6$.

Le *chloroplatinate*, $(C^{34}H^{14}Az^2O^4.HCl)Pt^2Cl^4$, cristallise dans l'alcool additionné d'acide chlorhydrique.

Le *sulfate* cristallise en prismes dans l'alcool.

Ces sels sont beaucoup plus stables que les sels *méta*. En outre, ils ne sont pas colorés, ce qui semble indiquer que leur base possède une constitution différente de celles qui précèdent.

La *difurfurobenzidine*, $C^{10}H^2O^2[C^{10}H^2O^2(C^{24}H^{12}Az^2)]$, en atomes,

$$\left.\begin{array}{l} C^6H^4Az \\ | \\ C^6H^4Az \end{array}\right\} (C^5H^4O)^2,$$

s'obtient comme les corps précédents par l'union directe des deux composants, en solution alcoolique.

Elle est en petites aiguilles jaunes, insolubles dans l'eau, solubles dans l'alcool bouillant et dans la benzine; l'addition d'un acide à sa solution alcoolique la colore en rouge, avec formation de sels très altérables, surtout à la lumière.

Le chlorhydrate est en lamelles cuivrées, qui se décomposent par des lavages.

Le chloroplatinate est une poudre cristalline, ayant pour formule

$$C^{10}H^2O^2[C^{10}H^2O^2(C^{24}H^{12}Az^2)]Pt^2H^2Cl^6.$$

Il résulte de ce qui précède que les amines aromatiques s'unissent au furfurol pour donner des bases dont les sels, plus ou moins altérables, constituent des matières colorantes rouges.

L'*acide métamido-benzoïque* s'unit directement au furfurol. En opérant sur une solution aqueuse, la combinaison se sépare en aiguilles dichroïques; l'addition d'acide chlorhydrique augmente le dépôt. Ce corps, qui a pour formule

$$C^{10}H^4O^4[C^{14}H^5(AzH^2)O^4],$$

en atomes,

$$C^6H^4.CO^2H.AzH^2C^5H^4O^2,$$

est une poudre velouté, d'un rouge vif, soluble dans l'alcool avec une couleur rouge fuchsinée. L'évaporation de sa solution alcoolique l'altère avec production d'une substance brune, amorphe.

Cette combinaison est indifférente, les fonctions acide et basique s'y trouvant neutralisées.

L'amidobenzoate d'ammonium ne donne pas avec le furfurol de combinaison colorée, mais celle-ci prend peu à peu naissance par évaporation, à mesure que l'ammoniaque se trouve éliminée.

L'*acide amidocuminique* s'unit directement au furfurol en donnant naissance à de petites aiguilles rouges.

Les *acides amidosalicyliques* (1 : 2 : 3 et 1 : 2 : 5) fournissent également de petites aiguilles rouges, qui prennent un éclat métallique par le frottement et dont les solutions, d'un beau rouge bleuâtre, se colorent encore plus vivement en présence de l'acide chlorhydrique.

Les amines et les acides amidés de la série grasse ne paraissent pas susceptibles d'engendrer des combinaisons de cet ordre.

La *diméthylaniline*, en présence du chlorure de zinc, donne avec le furfurol une combinaison incolore, basique, fusible vers 70°, avec tendance à s'oxyder en se colorant en rouge (Fischer).

La *phénylhydrazine* fournit un corps analogue en lamelles jaune pâle, fusibles à 96°, solubles dans l'alcool et dans l'éther, ayant pour formule

$$C^{10}H^2O^2(C^{12}H^8Az^2).$$

Les acides le dédoublent en reproduisant les générateurs.

L'*uréthane* se dissout aisément dans le furfurol : en ajoutant au soluté quelques gouttes d'acide chlorhydrique, il se produit une vive réaction qu'il faut modérer par des affusions froides, puis le liquide se prend en masse.

Ce dérivé, qui a pour formule $C^{10}H^2O^2(C^6H^7AzO^4)^2$, en atomes,

$$C^4H^3O.CH\begin{cases}AzH.CO.C^2H^5O\\AzH.CO.C^2H^5O,\end{cases}$$

cristallise dans l'alcool ou dans l'éther en belles aiguilles soyeuses, rappelant celles du sulfate de quinine. Il fond à 169° et peut être sublimé sans altération, lorsqu'on le chauffe avec précaution. Les acides étendus le dédoublent avec mise en liberté de furfurol (Bischoff).

Furfuronitryle et furfurylamine.

Le *furfuronitryle*, $C^{10}H^3AzO^2$, a été obtenu par Wallach en traitant l'amide

pyromucique par le perchlorure de phosphore, distillant jusqu'à 110° et traitant le résidu par l'eau glacée. Il se forme des gouttelettes huileuses, bouillant à 146-148°, dont l'odeur rappelle celle du benzonitryle. Il est insoluble dans l'eau.

La *furfurylamine*, $C^{10}H^7AzO^2$, en atomes,

$$C^5H^7AzO = \underset{\diagdown\ O\ \diagup}{\overset{CH:CH}{\overset{|}{CH}.C.CH^2AzH}}$$

a été obtenue par Ciamician et Dennstedt en hydrogénant lentement le nitryle précédent par du zinc et de l'acide sulfurique étendu. Après deux ou trois semaines, on ajoute au liquide un grand excès d'alcali solide pulvérisé, et on distille dans un courant de vapeur d'eau. Le liquide distillé est neutralisé par l'acide chlorhydrique, évaporé à sec; le résidu est dissous dans l'eau, additionné de potasse, épuisé par de l'éther; on évapore lentement ce dernier au bain-marie, afin de séparer la majeure partie de l'ammoniaque, on sèche sur de la potasse et on rectifie à 145-146°.

C'est un liquide incolore, très réfringent, miscible à l'eau en toute proportion, dont l'odeur désagréable rappelle celle de la conicine. A chaud, sa solution dans l'acide chlorhydrique concentré se colore en vert sombre et l'eau en précipite un corps résineux.

Le *chlorhydrate* s'obtient en évaporant dans le vide la solution exactement saturée par l'acide chlorhydrique. Il cristallise en aiguilles ou en prismes très solubles, non déliquescents.

Le *chloroplatinate*, $C^{10}H^2AzO^2.HCl.PtCl^2$, qui est peu soluble dans l'eau froide, s'obtient par précipitation à l'état cristallisé. Il est à peine soluble dans l'acide chlorhydrique concentré.

FUROÏNE.

Formules { Équiv. . . . $(C^{10}H^4O^4)^2$.
{ Atom . . . . $C^{10}H^8O^4 = C^4H^3O.CO - CH(OH).C^4H^3O$.

La furoïne, découverte par E. Fischer, est un polymère du furfurol, présentant avec ce dernier la même relation que la benzoïne avec l'essence d'amandes amères.

Pour la préparer, on dissout 40 p. de furfurol dans 50 p. d'alcool étendu de 80 p. d'eau et on fait bouillir le soluté avec 4 grammes de cyanure de potassium. La solution, qui se colore en brun, laisse déposer par le refroidissement une masse cristalline rougeâtre. qu'on lave à l'eau, puis avec de petites quantités d'alcool pour enlever la matière résineuse qui la colore. On purifie le produit en le dissolvant dans le toluène bouillant, auquel on ajoute ensuite son volume d'alcool.

Elle cristallise en prismes déliés, fusibles à 135°, solubles dans le toluène bouillant, moins facilement dans l'alcool, l'éther et l'eau bouillante; elle se volatilise sans décomposition à l'abri de l'air.

L'acide sulfurique la dissout avec une couleur d'un bleu vert foncé; les acides

chlorhydrique et iodhydrique la résinifient. La poudre de zinc la convertit, en présence de l'alcool et d'un acide, en un produit de réduction qui cristallise dans l'eau bouillante en fines aiguilles blanches.

L'*acétylfuroïne*, $C^{20}H^{6}O^{6}(C^{4}H^{4}O^{4})$, en atomes,

$$C^{10}H^{7}O^{4}.C^{2}H^{3}O,$$

se prépare en faisant bouillir la furoïne avec de l'anhydride acétique. On chauffe pour chasser l'excès de réactif, en ajoutant de l'alcool au mélange et en évaporant au bain-marie. Il reste un produit huileux, qui se prend par le refroidissement en une masse qu'on purifie par le noir animal et par cristallisation dans l'eau bouillante. Elle fond à 75°, comme l'acétylbenzoïne.

Les alcalis caustiques dissolvent la furoïne avec une couleur rouge foncé par transparence, d'un bleu verdâtre par transmission, coloration qui disparaît au contact de l'air, par suite de la formation d'un produit d'oxydation, le furile.

Furile.

Formules { Équiv. . . . $C^{20}H^{6}O^{8}$.
{ Atom. . . . $C^{10}H^{6}O^{4} = C^{4}H^{3}O.CO - CO.C^{4}H^{3}O$.

On obtient ce corps, en quantité presque théorique, lorsqu'on dissout à chaud la furoïne dans 12 p. d'alcool, et en ajoutant, après refroidissement, juste la quantité de soude nécessaire pour dissoudre les cristaux qui se sont déposés; on étend la solution de son volume d'eau, on la refroidit vers zéro et on y insuffle un courant d'air; la majeure partie du furile se dépose immédiatement en fines aiguilles, le reste étant obtenu par une affusion d'eau.

Le furile cristallise dans l'alcool bouillant en belles aiguilles jaune d'or, fusibles à 162°, peu solubles dans l'alcool froid et dans l'éther, insolubles dans l'eau, solubles dans le chloroforme.

L'acide chlorhydrique le décompose; l'acide nitrique le dissout en donnant une combinaison soluble dans l'eau, ainsi que dans l'éther, lequel l'enlève à sa solution aqueuse.

L'amalgame de sodium agit sur la solution alcoolique de furile en reproduisant la furoïne, laquelle est à son tour réduite ultérieurement.

Une solution de potasse à 15 pour 100 le dissout à chaud et le transforme en un acide, qui correspond sans doute à l'acide benzilique, l'*acide furilique*, que l'on peut extraire par l'éther, après neutralisation de l'alcali. La solution éthérée, fortement concentrée par évaporation, est additionnée de ligroïne légère, qui sépare une résine brune. Le liquide, évaporé rapidement, laisse déposer l'acide furilique, $C^{20}H^{8}O^{10}$, en atomes

$$(C^{4}H^{3}O^{2})^{2}.C(OH).CO^{2}H,$$

sous forme d'aiguilles incolores, très solubles dans l'alcool, l'éther, les alcalis, fort peu solubles dans l'eau. A l'état humide, il est peu stable, car sa solution aqueuse

brunit en quelques heures, et instantanément à l'ébullition, avec séparation d'une résine brune. L'acide sulfurique le dissout avec une coloration brune.

Lorsqu'on introduit lentement, en agitant constamment, 1 p. de furile pulvérisé dans 40 p. de brome, et que l'on évapore l'excès de brome au bain-marie, on obtient des cristaux jaune pâle, qui perdent du brome par cristallisation dans le chloroforme et se colorent en brun vers 150°. A 185°, ils fondent, en se décomposant : il reste un résidu qui cristallise à froid, formé de deux corps inégalement solubles dans l'alcool, le monobromo et le dibromofurile.

Le *dibromofurile*, qui dérive du bromure d'addition $C^{10}H^{6}O^{6}.Br^{8}$, se dépose en lamelles jaune d'or de sa solution alcoolique bouillante, après purification par le noir animal.

Il fond à 183-184° et se sublime sans décomposition ; il est à peine soluble dans l'eau. Il se dissout aisément dans l'eau de baryte avec production de dibromofurilate de baryum,

$$C^{10}H^{5}BaBr^{2}O^{8},$$

sel qui cristallise en fines aiguilles incolores, très aisément solubles dans l'eau, difficilement dans l'alcool. L'acide libre ressemble à l'acide furilique. A chaud et en solution alcoolique, il donne avec l'acide sulfurique une couleur rouge fuchsine.

Le *monobromofurile* s'extrait des eaux mères alcoolique du corps précédent, auquel il ressemble par l'ensemble de ses propriétés. Il est très soluble dans l'alcool et dans l'éther ; il fond à 110°. Lorsqu'on traite la solution alcoolique par l'oxyde d'argent, on obtient le sel d'argent d'un acide incolore, cristallisable en aiguilles dans l'eau bouillante (Fischer).

Benzofuroïne.

Formules { Équiv. . . . $C^{24}H^{10}O^{6}$.
Atom. . . . $C^{12}H^{10}O^{3} = C^{6}H^{5}.CO - CH(OH)C^{4}H^{3}O$.

Ce dérivé se prépare en faisant bouillir au réfrigérant ascendant pendant 15 à 20 minutes, avec 4 p. de cyanure de potassium, 18 p. de furfurol, 20 p. d'essence d'amandes amères, 60 p. d'alcool et 80 p. d'eau.

Une affusion d'eau sépare une masse cristalline jaune brun, qu'on fait cristalliser dans une petite partie d'alcool bouillant, puis, successivement dans l'eau bouillante, la benzine et l'alcool.

Ce sont de fins prismes, fusibles à 137-139°, distillables sans décomposition, très solubles dans l'alcool bouillant, la benzine, le chloroforme, peu solubles dans l'eau et dans la ligroïne.

Elle se distingue de la benzoïne par une plus forte solubilité dans l'eau ; de la furoïne, par une plus grande stabilité vis-à-vis des agents oxydants et par l'absence de reflets bleu vert en solution alcaline.

Aldéhyde et acide furonique.

De même que l'acide pyromucique fournit par l'action du brome un corps de nature aldéhydique, de même l'acide furfuropropionique donne l'*aldéhyde furonique*, corps qu'on isole en décolorant le soluté par l'acide sulfureux et en l'épuisant par l'éther ; celui-ci abandonne à l'évaporation des cristaux qui se résinifient très vite, ayant pour formule $C^{14}H^8O^8$, en atomes,

$$C^7H^8O^4 = CHO.CH:CH.CO.CH^2.CH^2.CO^2H.$$

Si, au lieu d'isoler ce dérivé, on ajoute de suite au liquide la quantité d'oxyde d'argent nécessaire pour l'oxyder, on obtient l'*acide furonique :*

$$C^{14}H^8O^6 + Br^2 + 6AgO = C^{14}H^6Ag^2O^{10} + 2AgBr + H^2O^2 + Ag^2.$$

L'acide furonique est en aiguilles incolores, difficilement solubles dans l'eau froide, fusible à 180°, donnant avec l'acide sulfurique concentré une couleur jaune rougeâtre, qui devient brune à chaud. Traité par l'amalgame de sodium, il se transforme en *acide hydrofuronique*, corps cristallisé, très soluble dans l'eau, fusible à 112°.

CHAPITRE III

ALDÉHYDES-PHÉNOLS.

ALDÉHYDES $C^{14}H^6O^4$.

I

ORTHO-OXYBENZALDÉHYDE.

Formules { Équiv. . . . $C^{14}H^6O^4 = C^{14}H^4(H^2O^2)(O^2—)$.
{ Atom. . . . $C^7H^6O^2 = OH.C^6H^4.CHO$.

Syn. : *Aldéhyde salicylique, — Salicylal, — Salicylol, — Hydrure de salicyle, — Aldéhyde orthobenzoïque, — Acide salicyleux, — Acide spiroyleux.*

Historique. — Formation.

L'aldéhyde salicylique a été découvert en 1835 par Pagenstecher, pharmacien à Bâle, dans la distillation avec de l'eau des fleurs du *Spiræa ulmaria* (Reine-des-Prés). Il a observé que l'eau distillée de cette plante, ainsi que son essence, agitée avec de l'eau, jouit de la curieuse propriété de se colorer en rouge violet par les persels de fer. L'essence de Reine-des-Prés est en effet formée d'aldéhyde salicylique, accompagnée d'un térébenthène et d'une petite quantité d'une matière cristallisée, présentant l'apparence du camphre.

En 1836, Lœwig, de Zurich, fit l'analyse du corps décrit par Pagenstecher et lui attribua pour formule $C^{12}H^6O^4$. Il le décrivit sous le nom d'*acide hydrospiroïlique* et fit connaître quelques-uns de ses dérivés avec le chlore, le brome, l'iode, l'ammoniaque, l'acide nitrique et les bases alcalines.

En 1838, Piria obtint une essence, qu'il appela *hydrure de salicyle*, en oxydant

la salicine par un mélange de bichromate de potassium et d'acide sulfurique. Il lui attribua la même formule qu'à l'acide benzoïque $C^{14}H^6O^4$, et il reconnut que ces deux corps possédaient exactement la même densité de vapeur. Il prépara quelques dérivés de cette essence, notamment les combinaisons avec les bases, l'acide salicylique, les chlorure et bromure de salicyle.

La même année, Dumas émit l'idée que l'essence de Reine-des-Prés et l'hydrure de salicyle constituaient un seul et même corps, puisqu'ils possédaient non seulement les mêmes propriétés physiques, mais encore qu'ils se comportaient de la même manière vis-à-vis des réactifs, notamment du perchlorure de fer. Cette identité a été confirmée en 1840 par Ettling, auquel on doit en outre plusieurs observations relatives à l'action de l'ammoniaque sur l'hydrure de salicyle.

L'aldéhyde salicylique a été retiré de plusieurs plantes appartenant au genre *Spiræa* (*S. digitata*, *S. lobata*, *S. filipendula*), ainsi que des tiges du *Crepis fœtida* (Wieke)[1]. Mais, comme Pagenstecher en a fait le premier la remarque, il n'existe pas tout formé dans ces végétaux, car les dissolvants ne peuvent en extraire directement. Il prend vraisemblablement naissance par le dédoublement de quelque glucoside, comme l'essence d'amandes amères, par exemple. D'ailleurs, la saligénine, l'hélicine, la populine, corps de la même série que la salicine, peuvent aussi l'engendrer par oxydation (Piria). Enz et Liebig ont reconnu sa présence dans la distillation, avec la vapeur d'eau, de la sécrétion des larves du *Chrysomela populi*, et les insectes eux-mêmes en fournissent dans les mêmes conditions. On l'a retrouvé parmi les produits de la distillation de l'acide quinique (Wöhler). Il a été obtenu synthétiquement par Tiemann et Reimer, en même temps que l'aldéhyde paroxybenzoïque, en faisant réagir simultanément sur le phénol le chloroforme et les alcalis. Enfin, on l'obtient en réduisant l'acide salicylique, par exemple, dans la distillation d'un salicylate et d'un formiate alcalin :

$$C^{14}H^5CaO^6 + C^2HCaO^4 = C^2Ca^2O^6 + C^{14}H^6O^4.$$

Dans ces dernières années, l'aldéhyde salicylique a été étudié par plusieurs chimistes : Bischoff, Credner, Harmann, Henry, Liebermann et Schwarger, Perkin, Tiemann et Reimer, H. Schiff, Szwenger, etc.

Préparation.

L'aldéhyde salicylique se prépare par le procédé de Piria, en oxydant la salicine par un mélange de bichromate de potassium et d'acide sulfurique étendu. Piria a remarqué que l'emploi d'une quantité d'acide sulfurique plus forte que celle qui est nécessaire pour décomposer le bichromate donne naissance à de la salirétine, ce qui diminue le rendement, cette matière résineuse ne donnant pas d'essence par oxydation. Suivant Ettling, le fait est exact, mais un léger excès d'acide sulfurique est indispensable pour obtenir le maximum de rendement ; d'après lui, les meilleures proportions à employer sont les suivantes :

1. Liebig's, *Ann. der Chem. und Pharm.*, t. LXXXIII, p. 175 ; t. XCI, p. 374.

5 p. de salicine.
3 p. de bichromate de potassium,
4,5 p. d'acide sulfurique concentré,
36 p. d'eau.

On mélange intimement dans une cornue le bichromate avec la salicine, et, après avoir ajouté les deux tiers de l'eau, le tout étant bien agité, on verse en une seule fois l'acide sulfurique, préalablement additionné du reste de l'eau; on agite de nouveau. Peu à peu, il se manifeste une faible réaction, suivie d'un faible dégagement gazeux qui dure une demi-heure environ, lorsqu'on a employé une once pour chaque partie; en même temps, la température s'élève et le mélange prend une teinte émeraude. Dès que ces phénomènes sont terminés, on met la cornue sur le feu et on chauffe modérément, jusqu'à ce que le liquide distillé cesse de passer laiteux : l'essence se rassemble au fond du récipient sous forme d'une huile pesante, et celle qui reste dans le liquide aqueux est enlevée au moyen de l'éther. On sèche le produit et on le rectifie.

250 gr. de salicine fournissent environ 60 gr. d'aldéhyde salicylique.

Lorsqu'on continue trop longtemps la distillation, l'essence se colore en rouge intense, par suite la présence d'un peu de furfurol. Au contraire, en ajoutant de l'eau goutte à goutte pendant la distillation, afin de maintenir la concentration primitive, il se forme moins de résine, la production de cette dernière étant d'ailleurs inévitable. L'eau, saturée de sel marin, est ensuite agitée avec de l'éther. Ainsi traitée, la salicine fournit environ le tiers de son poids d'aldéhyde (H. Schiff).

Propriétés.

L'aldéhyde salicyque est un liquide neutre, incolore, huileux, prenant au contac de l'air une teinte rougeâtre; il possède une odeur agréable, rappelant quelque peu celle de l'essence d'amandes amères; sa saveur est brûlante et aromatique. Il se solidifie et cristallise vers — 20°; sa densité est de 1.1731 à la température de 13°,5. Il bout à 196°,5 sous la pression normale (Piria).

Il est miscible à l'alcool et à l'éther en toutes proportions; l'eau n'en prend qu'une faible quantité.

La dissolution aqueuse, qui possède l'odeur et la saveur de l'essence, est sans action sur le papier de tournesol. Au contact des sels de peroxyde de fer, elle prend une magnifique couleur violette; à l'abri de l'air, cette couleur ne subit aucun changement, mais sous l'influence de l'air ou d'un acide, elle devient d'un jaune sale. Les autres solutions métalliques, même celles de protoxyde de fer, n'exercent aucune action (Piria).

L'aldéhyde salicylique est attaqué par l'hydrogène naissant et transformé en ***saligénine*** ou *alcool salicylique :*

$$C^{14}H^{6}O^{4} + H^{2} = C^{14}H^{8}O^{4},$$

réaction qui se produit sous l'influence de l'amalgame, en présence de l'eau.

Les agents oxydants le transforment en acide salicylique :

$$C^{14}H^{6}O^{4} + O^{2} = C^{14}H^{6}O^{6}.$$

Il joue le rôle d'un acide faible, à la façon d'un phénol. Aussi, donne-t-il des combinaisons avec les alcalis et les oxydes métalliques, et décompose-t-il les carbonates avec effervescence. Mais ces dérivés alcalins s'altèrent rapidement, en donnant finalement des produits ulmiques.

Il s'unit aux acides pour fournir de nombreux dérivés qui résultent, les uns de la fonction aldéhyde, les autres de la fonction alcool.

Comme les aldéhydes ordinaires, il se combine à l'ammoniaque, aux bases alcooliques, ainsi qu'aux bisulfites alcalins, pour engendrer des corps cristallisés.

Avec le chlore et le brome, il fournit des produits de substitution; il en est de même avec l'iode et le cyanogène.

Le protochlorure de phosphore, $PhCl^{3}$, lui enlève de l'eau et détermine la formation de produits de condensation, tandis que le perchlorure fournit du *crésol dichloré*, ainsi qu'un dérivé trichloré du toluène, $C^{14}H^{5}Cl^{3}$, que l'eau change à 170° en aldéhyde salicylique monochloré (Henry).

Le perbromure de phosphore réagit à la manière du brome libre, avec dégagement d'acide bromhydrique et formation d'un dérivé de substitution (Henry).

Voici la liste des principaux dérivés de l'aldéhyde salicylique, en adoptant pour désigner ce dernier le mot de *salicylal*.

Drivés acétiques.

Diacétate de salicylal.	$C^{22}H^{12}O^{10}$.

Dérivés chlorés, bromés et iodés.

Chlorosalicylal	$C^{14}H^{5}ClO^{4}$
Bromosalicylal	$C^{14}H^{5}BrO^{4}$.
Dibromosalicylal.	$C^{14}H^{4}Br^{2}O^{4}$.
Iodosalicylal	$C^{14}H^{5}IO^{4}$.
Cyanosalicylal	$C^{14}H^{5}CyO^{4}$.

Dérivés nitrés.

Nitrosalicylal.	$C^{14}H^{5}(AzO^{4})O^{4}$.

Dérivés sulfurés.

Thiosalicylal.	$C^{14}H^{6}S^{2}O^{2}$.
Thiosalicylal bromé	$C^{14}H^{5}BrS^{2}O^{2}$.
Sulfhydrate de thiosalicylal dibromé. .	$C^{14}H^{4}Br^{2}S^{2}O^{2} + H^{2}S^{2}$.

Combinaisons avec les bisulfites alcalins.

Sulfite de salicyl-ammonium	$C^{14}H^{4}O^{2}.S^{2}(AzH^{4})HO^{6}$.
— — potassium	$C^{14}H^{5}O^{2}.S^{2}KHO^{6} + 2Aq$.
— — sodium	$C^{14}H^{5}O^{2}.S^{2}NaHO^{6}$; etc.

Dérivés métalliques.

Salicylure d'ammonium	$C^{14}H^{5}(AzH^{4})O^{4}$.
— de potassium	$C^{14}H^{5}KO^{4}$.
— de sodium	$C^{14}H^{5}NaO^{4}$; etc.

Dérivés alcooliques.

Méthyl-salicylal	$C^{2}H^{2}(C^{14}H^{6}O^{4})$.
Ethyl-salicylal	$C^{4}H^{4}(C^{14}H^{6}O^{4})$.
Benzyl-salicylal	$C^{14}H^{6}(C^{14}H^{6}O^{4})$.

Dérivés acides.

Acétyl-salicylal	$C^{14}H^{4}O^{2}(C^{4}H^{4}O^{4})$.
Butyryl-salicylal	$C^{14}H^{4}O^{2}(C^{8}H^{8}O^{4})$.
Benzyl-salicylal	$C^{14}H^{4}O^{2}(C^{14}H^{6}O^{4})$.

Dérivés azotés.

Hydrosalycylamide	$C^{42}H^{18}Az^{2}O^{6}$.
Salhydranilide	$C^{26}H^{11}AzO^{2}$.
Salhydrotoluide	$C^{28}H^{13}AzO^{2}$.
Salicyluréide	$C^{18}H^{12}Az^{8}O^{4}$.
Hydrocyanosalide	$C^{44}H^{16}Az^{2}O^{6}$, etc.

Produits de condensation.

Disalicylal	$C^{26}H^{10}O^{5}$.
Acide α-salylique	$C^{26}H^{14}O^{10}$.
— β-salylique	$C^{42}H^{22}O^{16}$.

DIACÉTATE DE SALICYLAL.

Formule { Equiv. $C^{22}H^{12}O^{10} = C^{14}H^{6}O^{4}[C^{4}H^{2}O^{2}(C^{4}H^{4}O^{4})]$
Atom. $C^{11}H^{12}O^{5} = C^{7}H^{6}O^{2}(C^{2}H^{3}O)^{2}O$.

En sa qualité d'aldéhyde, le salicylal se combine à l'anhydride acétique pour former un dérivé analogue à l'aldéhyde diacétique ordinaire.

On obtient cette combinaison en chauffant à 150°, pendant quatre ou cinq heures, un mélange de salicylal et d'anhydride acétique, la combinaison étant intégrale :

$$C^{14}H^{6}O^{4} + C^{8}H^{6}O^{6} = C^{14}H^{6}O^{4}(C^{8}H^{6}O^{6}).$$

Le produit de la réaction est parfaitement limpide; mais lorsqu'on le lave avec un peu de potasse étendue, il se prend en une masse cristalline qu'on purifie par cristallisation dans l'alcool bouillant.

Il cristallise en tablettes transparentes, épaisses, taillées en biseau. Il fond à 103-104° et se décompose à la distillation. Il est insoluble dans l'eau, peu soluble dans l'alcool froid, très soluble dans l'alcool bouillant.

Il n'est pas altéré à froid par la potasse; mais chauffé avec une lessive alcaline, ou même avec de l'eau vers 150°, il se dédouble en ses générateurs.

Les dérivés alcooliques du salicylal se comportent de la même manière vis-à-vis de l'anhydride acétique (Perkin).

Dérivés chlorés, bromés et iodés.

CHLOROSALICYLAL.

Formule { Equiv. $C^{14}H^{5}ClO^{4}$
Atom. $C^{7}H^{5}ClO^{2} = OH.C^{6}H^{3}Cl.CHO$.

Syn.: *Chlorure de salicyle. — Chlorosalicylaldéhyde.*

Le chlore exerce sur le salicylal une action très énergique, accompagnée d'une grande élévation de température, avec dégagement d'acide chlorhydrique et formation d'un dérivé monochloré (Piria).

Le chlorosalicylal cristallise dans l'alcool bouillant en lames incolores, nacrées, rectangulaires, douées d'une odeur désagréable et d'une saveur brûlante. Il est insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool, l'éther, les alcalis.

Il se combine aux bisulfites alcalins. L'ammoniaque gazeuse le convertit en hydrosalicylamide chloré. Comme son générateur, il donne des dérivés métalliques.

Le *dérivé potassique*, $C^{14}H^{4}ClKO^{4}$, cristallise en paillettes rouges, groupées en masses radiées.

Le *dérivé barytique*, $C^{14}H^{4}ClBaO^{5} + Aq$, est sous forme d'une poudre jaune, cristalline.

Sous l'influence d'un courant de chlore prolongé, Lowig a obtenu un corps huileux, rouge, formant des sels rouges, sans doute le *salicylal dichloré*. La combinaison barytique est à peine soluble dans l'eau.

BROMOSALICYLAL.

Formule { Equiv. $C^{14}H^{5}BrO^{4}$
{ Atom. $C^{7}H^{5}BrO^{2} = OH.C^{6}H^{3}Br.CHO$.

Syn. ; *Bromure de salicyle — Bromosalicylaldéhyde.*

Il se forme par l'action directe du brome sur le salicylal (Lowig, Piria, Heerlein).

Henry l'a préparé en faisant réagir le perchlorure de phosphore sur l'aldéhyde salicylique. Le produit de la réaction, additionné d'eau, fournit une masse insoluble dans l'eau, violette, pouvant être décolorée par le noir animal.

Il cristallise dans l'alcool en petites aiguilles incolores ; dans l'éther, en feuillets dentelés. Il est insoluble dans l'eau ; sa solution alcoolique colore en violet les persels de fer. Il fond à 98°-99° (Henry).

Il se combine aux bisulfites alcalins (Bertagnini).

En opérant en présence d'un excès d'eau bromée, Heerlein a obtenu le *dibromosalicylal*, $C^{14}H^{4}Br^{2}O^{4}$, en atomes

$$C^{7}H^{4}Br^{2}O^{2} = OH.C^{6}H^{2}Br^{2}.CHO,$$

corps sous forme d'aiguilles jaunâtres, insolubles dans l'eau, solubles dans l'alcool et dans l'éther.

IODOSALICYLAL.

Formules { Équiv. $C^{14}H^{5}IO^{4}$
{ Atom. $C^{7}H^{5}IO^{2} = OH.C^{6}H^{3}I.CHO$.

L'iode dissout abondamment le salicylal, sans réagir ni à chaud ni à froid.

Lorsqu'on distille du salicylal chloré avec de l'iodure de potassium, il se forme du chlorure de potassium et un sublimé brun qui paraît constituer le salicylal iodé (Löwig).

Dérivés nitrés.

NITROSALICYLAL.

Formules { Équiv. $C^{14}H^5AzO^8 = C^{14}H^5(AzO^4)O^4$
{ Atom. $C^7H^5AzO^4 = OH.C^6H^3(AzO^2).CHO$.

Ce corps, qui a été entrevu par Löwig, a été ensuite étudié par Briegel, puis, plus récemment, par Mazzara.

Briegel conseille d'introduire un peu d'hydrure de salicyle dans un grand ballon, d'ajouter de l'acide nitrique concentré et de refroidir aussitôt. Si la réaction ne se manifeste pas à froid, on chauffe légèrement au bain-marie et on plonge ensuite le ballon dans l'eau froide. On purifie le produit par cristallisation dans l'alcool.

Mazzara attaque 1 p. d'aldéhyde par 3 p. d'acide azotique, étendu du double de son volume d'eau. Dans ces conditions, il se fait deux acides nitrés, α et β, que l'on sépare par cristallisation des sels de baryum, le sel α étant le moins soluble.

Le *nitrosalicylal*-α cristallise en gros prismes jaunes, fusibles à 105°-107°. C'est un acide fort, qui décompose facilement les carbonates.

Son sel de baryum, $C^{14}H^4Ba(AzO^4)O^4 + H^2O^2$, cristallise en prismes jaunes.

Le sel de potassium cristallise en magnifiques tables jaunes d'or, perdant leur eau de cristallisation au-dessous de 100°. Traité par une solution de sulfate de cuivre, il fournit un précipité qui, après ébullition et filtration, laisse déposer du nitrosalicylal.

Le *nitrosalicylal*-β cristallise en aiguilles, fusibles à 125°-127°.

Son sel de baryum, $C^{14}H^4Ba(AzO^4)O^4 + 3H^2O^2$, est sous forme de prismes jaunes.

Le nitrosalicylal se combine avec les bisulfites alcalins (Bertagnini).

Suivant Briegel, sa solution alcoolique est réduite par l'amalgame de sodium ; le mélange s'échauffe sans dégager d'hydrogène. La réaction terminée, on ajoute de l'acide acétique et on porte à l'ébullition ; par l'addition d'un peu d'alcool, il se fait un précipité insoluble dans l'eau, l'alcool et l'éther, que l'ammoniaque dissout en formant un soluté rouge brun, et que l'acide chlorhydrique décompose à chaud.

Dérivés sulfurés.

THIOSALICYLAL.

Formules { Équiv. $C^{14}H^6S^2O^2$
{ Atom. $C^7H^6SO = OH.C^6H^4.CHS$.

Syn. : *Thiosalicylal. — Hydrure de sulfosalicyle.*

Il a été obtenu par Cahours en traitant une solution alcoolique d'hydrosalicylamide par l'hydrogène sulfuré.

C'est une substance pulvérulente capable de s'unir aux alcalis, colorant les sels ferriques en rouge violacé.

Bromothiosalicylal.

Formules { Équiv. $C^{14}H^5BrS^2O^2$
{ Atom. $C^7H^5BrSO = OH.C^6H^3Br.CHS$.

Il se prépare au moyen du bromosalicylal et du sulfhydrate d'ammonium. On ajoute à la solution aldéhydique de l'ammoniaque et on fait passer un courant d'acide sulfhydrique.

Le *sulfhydrate de thiosalicylal dibromé*, $C^{14}H^4Br^2S^2O^2 + H^2S^2$, en atomes,

$$C^7H^4Br^2SO.H^2S,$$

se prépare de la même manière, au moyen du dibromosalicylal.

Ces deux dérivés sulfurés se présentent sous forme de masses résineuses, brunes, solubles dans les lessives alcalines, mais en se décomposant (Heerlein).

Combinaisons avec les bisulfites alcalins.

Bertagnini a démontré que le salicylal se combine directement avec les bisulfites alcalins. Ces combinaisons se produisent également lorsqu'on attaque par l'acide sulfureux les salicylures alcalins.

Sulfite de salicyl-ammonium.

Le salicylal se dissout dans le bisulfite d'ammonium, avec élévation de tempéra-

ture. Il se produit un liquide jaune, huileux, qui se prend au bout de quelques heures en une masse cristalline, soluble dans l'eau à chaud, se déposant par le refroidissement sous forme d'aiguilles brillantes, légèrement jaunâtres. Ce corps est peu stable, car il s'altère au contact de l'air.

Sulfite de salicyl-potassium.

Formules { Equiv. $C^{14}H^{6}O^{4}.S^{2}HKO^{6}$.
{ Atom. $C^{7}H^{6}O^{2}.KHSO^{3}$.

On l'obtient en ajoutant directement du bisulfite de potassium à du salicylal. Il se forme plus facilement en dissolvant à froid le salicylure de potassium dans l'alcool faible, chauffant à 40°-50° et saturant par un courant d'acide sulfhydrique.

Cette combinaison est nacrée; elle possède une légère odeur de salicylal. Elle est fort soluble dans l'eau froide; mais le soluté se trouble par la chaleur en dégageant de l'hydrure de salicyle; elle se dissout aisément à chaud dans l'alcool ordinaire, moins facilement à froid.

A chaud, les acides décomposent sa solution, et il en est de même des alcalis caustiques et carbonatés, qui la colorent en jaune.

Chauffé avec précaution, il dégage du salicylal et du gaz sulfureux; il reste un résidu de sulfite qui se convertit ensuite en sulfate.

La solution aqueuse dissout beaucoup d'iode, sans se colorer; il se produit de l'acide sulfurique et le salicylal est mis en liberté.

Le brome agit d'une manière analogue, en donnant de l'acide sulfurique et du bromosalicylal cristallisé.

Sulfite de salicyl-sodium.

Le salicylal se dissout dans le bisultite de soude. En agitant la solution de ce sel avec un excès d'aldéhyde, le tout se prend en une masse blanche et cristalline. Dissous à chaud dans l'eau mère, le produit de la réaction se dépose par le refroidissement sous forme de cristaux brillants, solubles dans l'eau, doués d'une odeur et d'une saveur sulfureuses. L'alcool bouillant dissout aussi ces cristaux, mais en les décomposant partiellement.

Les dérivés chlorés, bromés et nitrés du salicylal se combinent également aux bisulfites alcalins pour former des composés cristallisables.

Le *sul te de chlorosalicyl-ammonium* est incolore et cristallisé.

Le *sulfite de chlorosalicyl-potassium* est sous forme de petits cristaux brillants.

Le bromosalicylal se comporte avec l'acide sulfureux comme le dérivé chloré; les combinaisons formées se décomposent lorsqu'on les fait bouillir pendant quelque temps ou qu'on les traite à chaud par un acide.

Le *sulfite de bromosalicyl-potassium* cristallise en petites aiguilles brillantes, incolores.

Le *sulfite de bromosalicyl-sodium* est sous forme de petites aiguilles enchevêtrées.

Le *nitrosalicylal* se combine également avec les sulfites.

Le *sulfite de nitrosalicyl-ammonium* ne paraît pas susceptible de cristalliser.

Le *sulfite de nitrosalicyl-potassium* est plus soluble que la combinaison suivante.

Le *sulfite de nitrosalicyl-sodium* s'obtient en dissolvant à chaud le salicylal dans le bisulfite de sodium. Il se dépose par le refroidissement sous forme d'aiguilles dorées, enchevêtrées, très solubles dans l'eau, insolubles dans l'alcool.

Dérivés métalliques.

En sa qualité de phénol, le salicylal forme des dérivés métalliques, analogues à ceux des phénols, qui ont été décrits sous le nom de *salicylures*. Ces corps, qui reproduisent leur générateur sous l'influence des acides, sont colorés en rouge violacé par les sels ferriques. A l'état humide, ils s'altèrent rapidement, se colorent peu à peu et finissent par prendre une teinte brune ou noire.

Leur étude a été faite par Löwig, Piria, Ettling, Perkin.

Le *salicylure d'ammonium*, $C^{14}H^{5}(AzO^{4})O^{4}$, en atomes,

$$OAzH^{4}.C^{6}H^{4}.CHO,$$

s'obtient en chauffant doucement le salicylal avec de l'ammoniaque aqueuse et concentrée.

A l'état humide, il noircit, dégage de l'ammoniaque et prend une odeur de rose très persistante (Löwig). Sa solution alcoolique, évaporée avec de l'ammoniaque en excès donne de l'hydrosalicylamide (Ettling).

Le *salicylure de potassium* est un corps neutre ayant pour formule :

$$C^{14}H^{5}KO^{4} + H^{2}O^{2}.$$

On l'obtient en délayant le salicylal dans une solution concentrée de potasse caustique.

Purifié à chaud par cristallisation dans l'alcool absolu, il est en lamelles ou en en tables carrées, d'un jaune doré, à éclat nacré, doux au toucher. Il est très soluble dans l'eau, peu soluble dans l'alcool.

Il se décompose à l'air humide et se transforme en une matière noire, insoluble dans l'eau, que Piria appelle *acide mélanique* et auquel il attribue la formule $C^{20}H^{8}O^{10}$.

Le salicylure de potassium perd sa molécule d'eau dans le vide, à 120° (Ettling), mais en se décomposant partiellement (Piria).

Dissous dans l'alcool bouillant avec une molécule de salicylal, il donne par le refroidissement de fines aiguilles groupées en faisceaux, constituant un *sel acide* ayant pour formule :

$$C^{14}H^{5}KO^{4} + C^{14}H^{6}O^{4}.$$

Le *salicylure de sodium neutre* se prépare comme le dérivé précédent, auquel il ressemble complètement. Il renferme de l'eau, qu'on ne peut lui enlever que difficilement.

Le *sel acide*, $C^{14}H^5NaO^4 + C^{14}H^6O^4$, est en aiguilles blanches, déliées, inaltérables à l'air.

Le *dérivé anhydre*, $C^{14}H^5NaO^4$, se prépare en traitant des dissolutions alcooliques chaudes de salicylal et d'éthylate de sodium. Le mélange entre en ébullition et la combinaison se dépose sous forme de belles écailles d'un jaune d'or; après refroidissement, on filtre, on lave à l'alcool et on sèche rapidement au bain-marie.

Le *salicylure de baryum*, $C^{14}H^5BaO^4 + H^2O^2$, peut se préparer de deux manières différentes, soit en précipitant une solution concentrée de salicylure de potassium par le chlorure de baryum, soit en saturant à chaud une dissolution de baryte par le salicylal.

Il cristallise en aiguilles jaunes, peu solubles à froid, perdant leur eau de cristallisation à 160° (Piria) dans un courant d'air sec.

Les *salicylures de calcium* et de *strontium* sont peu solubles dans l'eau.

Le *salicylure de zinc* s'obtient en agitant une solution aqueuse de salicylal avec de l'oxyde de zinc. La liqueur jaune, évaporée dans le vide, laisse un résidu jaune, pulvérulent.

Le *salicylure de cuivre*, $C^{14}H^5CuO^4$, s'obtient aisément en dissolvant le salicylal dans 50 à 60 fois son poids d'alcool et en y ajoutant à froid une solution aqueuse d'acétate de cuivre. Le mélange, qui prend une belle couleur verte, se remplit bientôt d'une infinité d'aiguilles miroitantes, de même couleur. On en obtient davantage en saturant par un alcali (excepté l'ammoniaque) l'acide acétique devenu libre dans cette préparation (Ettling).

Ce sel est très peu soluble dans l'eau et dans l'alcool.

Lorsqu'on agite une solution aqueuse de salicylal avec de l'hydrate de cuivre, récemment précipité, on obtient le sel sous forme d'une poudre verte, très légère.

Chauffé à 200°, le salicylure de cuivre donne de l'aldéhyde salicylique, du salicylure de benzoyle et de l'acide carbonique. Il reste un résidu de salicylate de cuivre.

Le *protochlorure de fer* ne précipite pas une solution aqueuse de salicylal; toutefois, si l'on ajoute de l'ammoniaque au mélange, il se produit un précipité violacé foncé.

Le *perchlorure de fer* prend immédiatement une teinte violet foncé par l'addition du salicylal; à l'air cette teinte s'affaiblit, pour reparaître par une nouvelle addition de salicylal.

Le *salicylure neutre de plomb* se prépare au moyen d'une solution aqueuse de salicylal et d'hydrate de plomb récemment préparé. C'est une poudre jaune clair, composé de petites paillettes brillantes.

Le *sous-sel*, $C^{14}H^5PbO^4 + PbHO^2$, se précipite à l'état de grains jaune clair lorsqu'on mélange une solution alcoolique ou aqueuse de salicylal avec du sous-acétate de plomb ou de l'acétate neutre additionné d'ammoniaque. Le sel précipité à froid est d'abord floconneux, puis devient peu à peu cristallin.

Le *salylure d'argent*, qui se prépare par double décomposition, présente l'aspect d'un précipité jaune, qui ne tarde pas à noircir et à se décomposer.

Il ne se précipite pas dans une liqueur très étendue ; mais au bout de 24 heures la paroi intérieure du vase se tapisse d'une pellicule d'argent réduit. Cette réduction s'opère immédiatement à chaud.

La solution aqueuse de salicylal dissout l'oxyde d'argent.

L'*oxyde de mercure rouge* n'est pas attaqué par le salicylal. Lorsqu'on verse du sublimé, en solution concentrée, sur du salicylure d'ammonium, il se fait une combinaison jaune clair, floconneuse, volumineuse, de *salicylure de mercure*.

Dérivés alcooliques.

MÉTHYL-SALICYLAL.

$$\text{Formules} \begin{cases} \text{Équiv.} \;\ldots & C^{16}H^{8}O^{4} = C^{14}H^{4}(C^{2}H^{4}O^{2})(O^{2}). \\ \text{Atom.} \;\ldots & C^{8}H^{8}O^{2} = CH^{3}O.C^{6}H^{4}.CHO. \end{cases}$$

Syn. : *Hydrure de méthyle-salicyle. — Aldéhyde méthylsalicylique.*

Lorsqu'on chauffe à 130-140° l'éther méthyliodhydrique avec de l'esprit de bois et du salicylure de potassium pulvérisé, ce dernier se dissout peu à peu, et il se dépose un liquide huileux par une affusion d'eau (Perkin).

Ce dérivé, privé d'aldéhyde par la potasse étendue, est à peu près insoluble dans l'eau et plus dense que ce liquide. Il ne se concrète pas dans un mélange réfrigérant. Il bout à 238°. Il est isomérique avec l'aldéhyde anisique et possède des propriétés aldéhydiques (Perkin).

Suivant Voswinckel, on obtient l'aldéhyde méthylsalicylique en chauffant simplement au réfrigérant à reflux le composé sodique de l'aldéhyde salicylique avec de l'iodure de méthyle en solution dans l'alcool méthylique.

Débarrassé complètement de l'aldéhyde salicylique qu'il renferme, ce dérivé méthylé cristallise en prismes fusibles à 35° et bout à 238° (Voswinckel).

Le sodium s'y dissout avec dégagement d'hydrogène. Il se combine aux bisulfites alcalins pour former des sels très solubles dans l'eau, beaucoup moins dans l'alcool. La combinaison ammoniacale se sépare sous forme d'une masse sirupeuse, qui finit par se transformer en longs prismes, solubles dans l'eau et dans l'alcool.

Le *méthyl-bromosalicylal*, $C^{2}H^{2}(C^{14}H^{5}BrO^{4})$, s'obtient par l'attaque directe du brome, avec dégagement d'acide bromhydrique.

Il cristallise dans l'alcool bouillant, en prisme aplatis, aigus, fusibles à 113-114°.

Un mélange alcoolique de méthyl-salicylal et d'ammoniaque devient sirupeux après 24 heures, et forme par évaporation un produit inscristallisable, ayant probablement une constitution analogue à l'hydrobenzamide ; car cette combinaison, chauffée à 170°, se transforme en une véritable base.

Le *dérivé acétique*, $C^{24}H^{14}O^{10}$, en atomes,

$$C^{12}H^{14}O^{5} = C^{8}H^{8}O^{2}(C^{2}H^{3}O)^{2}O.$$

s'obtient en faisant réagir vers 150° l'anhydride acétique sur le méthyl-salicylal.

Il cristallise en prismes fusibles à 75° (Perkin).

Le méthyl-salicylal se dissout dans l'acide nitrique d'une densité de 1,4, en donnant d'abord un produit oléagineux, dense, probablement le dérivé mononitré. Ce dernier, traité par une nouvelle quantité d'acide, fournit un acide nitré, solide, jaune, cristallisable dans l'eau, probablement l'acide méthyl-nitrosalicylique.

ÉTHYL-SALICYLAL.

Formules { Équiv. . . $C^4H^4(C^{14}H^6O^4)$.
Atom. . . $C^9H^{10}O^2 = C^2H^5O.C^6H^4.CHO$.

C'est un liquide incolore, très réfringent, bouillant à 248°, qui se prépare comme le composé méthylé (Perkin). Il a été obtenu par Göttig en chauffant un mélange du sel de calcium de l'éther éthylsalicylique avec du formiate de calcium.

Il ne se congèle point dans un mélange réfrigérant. Il est plus lourd que l'eau, à peine soluble dans ce liquide, soluble en toutes proportions dans l'alcool et dans l'éther.

Sa combinaison avec le bisulfite de sodium,

$$C^{18}H^{10}O^4.S^2HNaO^6,$$

cristallise en longs prismes efflorescents. La combinaison ammoniacale correspondante est moins soluble dans l'eau et dans l'alcool ; elle cristallise en prismes aplatis et transparents.

L'*éthyl-bromosalicylal* cristallise dans l'alcool bouillant en prismes aigus, fusibles à 67-68°, donnant avec le bisulfite de sodium une combinaison cristallisable.

Une solution d'éthyl-salicylal dans l'ammoniaque alcoolique laisse déposer, par le repos, une huile qui finit par se prendre en masse cristalline, ayant pour formule $C^{54}H^{30}Az^2O^6$. Ce corps, que Perkin appelle *Hydréthyle-salicylamide*, est soluble dans l'alcool bouillant, d'où il se dépose en prismes aigus et brillants. Il fond au bain-marie et se concrète en une masse résineuse, soluble dans l'acide chlorhydrique, mais non dans les alcalis. Chauffé à 160-165°, il se transforme en une base isomérique, l'*éthyle-salicine*, qui, séparée de ses sels par la potasse, constitue un précipité visqueux, incristallisable. Le chlorhydrate, également amorphe, possède une saveur amère, se dissout dans l'eau bouillante et dans l'alcool. Le chloroplatinate est une poudre qui se dépose à l'état cristallin par l'évaporation lente de sa dissolution alcoolique.

L'acide nitrique transforme l'éthyl-salicylal en une huile dense, jaune, probablement un dérivé mononitré, qu'un excès de réactif change en acide éthylnitrosalicylique, $C^{14}H^4(AzO^4)(C^4H^5)O^6)$, corps qui cristallise en prismes volumineux, jaune clair, fusibles à 163°, solubles dans l'alcool.

Le *dérivé acétique*, $C^{26}H^{16}O^{10}$, en atomes,

$$C^{13}H^{16}O^5 = C^9H^{10}O^2.(C^2H^3O)^2O,$$

cristallise en prismes, fusibles à 88-89°, insolubles dans l'eau, peu solubles à froid dans l'alcool (Perkin).

L'iodure d'allyle, chauffé avec l'alcool et du salicylure de sodium, donne un produit oléagineux, probablement *l'hydrure d'allyle-salicyle*.

L'iodure d'amyle se comporte de la même manière.

BENZYL-SALICYLAL.

Formules { Équiv. . . $C^{28}H^{6}(C^{14}H^{6}O^{4})$.
Atom. . . $C^{14}H^{12}O^{2} = C^{6}H^{5}.CH^{2}.O.C^{6}H^{4}.CHO$.

En chauffant à 120-140° un mélange équimoléculaire de salicylate de sodium avec du chlorure de benzyle, dissous dans un excès d'alcool, il se précipite du chlorure de sodium et il reste à l'évaporation un liquide épais, huileux, ne passant à la distillation qu'au-dessus du point d'ébullition du mercure. On le purifie par un contact suffisamment prolongé avec une lessive alcaline, et on le dessèche. Il prend naissance d'après l'équation suivante :

$$C^{14}H^{5}NaO^{4} + C^{14}H^{6}(HCl) = NaCl + C^{14}H^{6}(C^{14}H^{6}O^{4}).$$

Il reste longtemps liquide à la température ordinaire, mais il finit par se solidifier peu à peu par l'agitation. Il fond alors à 46°, tandis que son isomère, la benzoïne, ne fond qu'à 120°. Il est légèrement aromatique, peu soluble dans l'eau chaude, soluble dans l'alcool, l'éther, la benzine, etc. L'acide sulfurique le dissout avec une coloration jaune.

Il donne avec le sulfite de sodium une combinaison cristalline, qui est détruite par le carbonate de sodium, avec mise en liberté du générateur.

Dérivés acides.

Suivant Cahours, lorsqu'on traite le salicylal par le chlorure d'acétyle, par celui de benzoyle ou de toluyle, on obtient des dérivés de substitution de la formule générale,

$$C^{14}H^{5}(R)O^{4},$$

R étant un radical acide.

Perkin n'a pu reproduire ces combinaisons. Suivant lui, le salicylal, traité par le chlorure d'acétyle ou de benzoyle, ne fournit qu'un seul et même corps, le *disalicyle* ou *parasalicyle*, qui serait le benzosalicyle de Cahours.

Ces divergences, qui tiennent peut-être à ce que les deux auteurs se sont placés dans des circonstances différentes, nécessitent de nouvelles recherches.

ACÉTYL-SALIYLAL.

$$\text{Formules} \begin{cases} \text{Équiv.} \ldots & C^{18}H^{8}O^{6} = C^{14}H^{4}(C^{4}H^{4}O^{4})(O^{2}). \\ \text{Atom.} \ldots & C^{9}H^{8}O^{3} = C^{2}H^{3}O^{2}.C^{6}H^{4}.CHO. \end{cases}$$

Suivant Cahours, lorsqu'on mélange dans un tube volumes égaux de salicylal et de chlorure acétique, il n'y a pas de réaction, bien que le mélange soit homogène. Vient-on à élever la température, il se dégage de l'acide chlorhydrique en abondance et le liquide s'épaissit. Dès que le dégagement cesse, on ferme à la lampe et on chauffe pendant plusieurs heures au bain-marie, vers 100°. Par le refroidissement, il se dépose de beaux cristaux, prismatiques, légèrement bruns, qu'on purifie par expression, et des cristallisations réitérées dans l'alcool. Ce corps, insoluble dans l'eau, se dissout dans l'alcool bouillant, d'où il se dépose presque entièrement par le refroidissement; il est également peu soluble dans l'éther. Il est très stable, car il peut être distillé sans altération au rouge sombre sur la potasse caustique.

Ayant fait réagir le chlorure acétique sur le salicylal, Perkin n'a pu obtenir que du parasalicyle, $C^{28}H^{10}O^{6}$, produit de condensation de l'aldéhyde salicylique.

Suivant ce chimiste, on obtient l'*acétyl-salicylal* en ajoutant de l'anhydride acétique dans de l'éther tenant en suspension du salicylure de sodium : il se précipite du chlorure de sodium et le soluté fournit à l'évaporation un liquide huileux qui se solidifie par le refroidissement.

Ainsi préparé, l'acétyl-salicylal cristallise en aiguilles soyeuses, très solubles dans l'alcool et dans l'éther, fusibles à 37°, distillant presque sans altération à 253°. Il se dédouble à l'ébullition avec de l'eau, et encore plus facilement avec une lessive alcaline.

Il se combine avec l'anhydride acétique, vers 150°, pour fournir un dérivé acétique ayant pour formule $C^{26}H^{14}O^{12}$, en atomes :

$$C^{13}H^{14}O^{6} = C^{2}H^{3}O^{2}.C^{7}H^{5}O(C^{2}H^{3}O)^{2}O,$$

corps qui se dépose dans l'alcool, l'éther ou la benzine, en cristaux fusibles à 100-101°, décomposables à la distillation. Il a été préparé directement par Barbier en chauffant pendant 6 heures, à 180°, un mélange formé de 1 éq. d'aldéhyde et de 2 éq. d'anhydride :

$$C^{14}H^{4}(H^{2}O^{2})(O^{2}) + 2C^{8}H^{6}O^{6} = C^{14}H^{4}(C^{4}H^{4}O^{4})(O^{2}.C^{8}H^{6}O^{6}).$$

On l'isole par un lavage prolongé avec une dissolution de carbonate de soude.

Ce dérivé, dans lequel les deux fonctions *phénol* et *aldéhyde* ont pris part à la réaction, peut être transformé à volonté, soit dans un dérivé de la fonction aldéhyde, soit dans un dérivé qui résulte de l'éthérification de la fonction phénolique.

En effet, suivant Barbier, lorsqu'on le traite par une dissolution de potasse caustique moyennement concentrée, la saponification est imparfaite et la fonction phénolique est seule rétablie :

$$C^{14}H^{4}(C^{4}H^{4}O^{4})(O^{2}.C^{8}H^{6}O^{6}) + KHO^{2} = C^{4}H^{3}KO^{4} + C^{14}H^{4}(H^{2}O^{2})(O^{2}.C^{8}H^{6}O^{6}).$$

Par distillation, au contraire, on obtient l'éther phénolique du salicylal :

$$C^{14}H^4(C^4H^4O^4)(O^2.C^8H^6O^6) = C^8H^6O^6 + C^{14}H^4(C^4H^4O^4)(O^2).$$

L'acétyl-salicylal de Perkin est isomérique avec l'acide coumarique. En le faisant bouillir pendant quelques instants avec de l'acide acétique et de l'acétate de soude, il perd à la distillation une molécule d'eau et se transforme en un anhydride qui est identique avec la coumarine naturelle :

$$C^{14}H^4(C^4H^4O^4)(O^2) = H^2O^2 + C^{18}H^6O^4.$$

BUTYRYL-SALICYLAL.

$$\text{Formule} \begin{cases} \text{Equiv.} & C^{22}H^{12}O^6 = C^{14}H^4(C^8H^8O^4)(O^2) \\ \text{Atom.} & C^{11}H^{12}O^3 = C^4H^7O^2.C^6H^4.CHO. \end{cases}$$

Syn. : *Hydrure de butyro-salicyle.*

Lorsqu'on abandonne pendant deux ou trois jours, en solution éthérée, un mélange équimoléculaire d'anhydride butyrique et de salicylure de sodium, il se sépare du butyrate de sodium; on agite la solution avec une lessive faible de soude et on distille sur du carbonate de soude anhydre. Après le départ de l'éther, la température s'élève, et la majeure partie passe de 260 à 270°.

Le butyryl-salicylal est un liquide huileux, soluble dans l'alcool et dans l'éther, dont l'odeur rappelle à la fois celles des dérivés butyriques et salicyliqués.

Les sulfites acides paraissent dédoubler ce composé en acide butyrique et en salicylal qui reste uni aux bisulfites. La potasse le dédouble immédiatement en butyrate et en salicylure de potassium.

Chauffé vers 150° avec de l'anhydride acétique, et après 2 ou 3 jours de digestion avec de l'eau, il fournit la combinaison :

$$C^{14}H^6O^4(C^8H^6O^6).$$

Chauffé pendant quelques instants avec un mélange d'anhydride butyrique et de butyrate de sodium, puis lavé et distillé, il engendre par déshydratation la butyrocoumarine.

BENZOYL-SALICYLAL.

$$\text{Formule} \begin{cases} \text{Equiv.} & C^{28}H^{10}O^6 = C^{14}H^4(C^{14}H^6O^4)(O^2) \\ \text{Atom.} & C^{14}H^{10}O^3 = C^7H^5O^2.C^6H^4.CHO \end{cases}$$

Ce dérivé a été obtenu par Perkin en attaquant le salicylure de sodium par le chlorure benzoïque.

C'est un liquide épais, qui ne distille qu'à une température supérieure à 360°. Il se combine aux bisulfites alcalins. La potasse à chaud le dédouble en salicylal et

en benzoate de potassium. Chauffé avec de l'alcool ammoniacal, il donne une matière cristalline, accompagnée d'un produit brun, visqueux.

Il est isomérique avec le parasalicyle.

Dérivés azotés.

HYDROSALICYLAMIDE.

Formule { Equiv. $C^{42}H^{18}Az^{2}O^{6}$
{ Atom. $C^{21}H^{18}Az^{2}O^{3} = (OH.C^{6}H^{4}.CH)^{3}Az^{2}$.

Syn. : *Salicylimide. — Salhydramide. — Hydrure d'azosalicyle.*

L'aldéhyde salicylique absorbe une molécule de gaz ammoniaque pour former un produit d'addition, $C^{14}H^{6}O^{4}.AzH^{3}$, corps analogue à l'aldéhyde-ammoniaque.

Ce corps, qui fond vers 50°, est fort peu stable, car chauffé à 100°, il se prend de nouveau en une masse, qui n'est autre chose que l'hydrosalicylamide (Herzfeld).

L'hydrosalicylamide résulte de l'union de 3 molécules de salicylal et de 2 molécules d'ammoniaque, avec élimination de 3 molécules d'eau :

$$3C^{14}H^{6}O^{4} + 2AzH^{3} = 3H^{2}O^{2} + C^{42}H^{18}Az^{2}O^{6}.$$

On le prépare en dissolvant le salicylal dans 3 ou 4 fois son volume d'alcool et en y ajoutant son volume d'ammoniaque. Bientôt le liquide se prend en masse ; on redissout celle-ci à une douce chaleur, et, par le refroidissement, elle se concrète de nouveau à l'état cristallisé (Ettling).

L'hydrosalicylamide cristallise en prismes anorthiques, jaunes, fusibles vers 300°, se décomposant à une température plus élevée. Elle est insoluble dans l'eau, peu soluble dans l'alcool froid ; elle exige 50 p. d'alcool bouillant pour se dissoudre.

Les acides et les alcalis étendus n'ont aucune action sur lui ; avec les acides concentrés et à chaud, il reproduit son générateur.

Il absorbe 3 molécules d'acide chlorhydrique pour former un composé peu stable, qui se décompose à l'air humide en aldéhyde salicylique et chlorure d'ammonium (Bade). Dissous dans l'alcool et chauffé avec du sulfhydrate d'ammonium, il engendre un composé cristallisé, $C^{42}H^{18}Az^{2}S^{2}O^{4}$, soluble dans l'alcool, à peine soluble dans l'eau et dans l'éther (Bade).

L'hydrosalicylamide est un phénol à la manière de son générateur ; aussi s'unit-il aux bases pour donner des dérivés métalliques.

Le sel de cuivre et de cupramonium,

$$(C^{42}H^{15}Az^{2}O^{6})^{2}Cu^{4}.(AzH^{3})^{2}Cu^{2}$$

s'obtient par l'addition d'acétate de cuivre ammoniacal à une solution alcoolique très étendue d'hydrosalicylamide.

Il est en lamelles brillantes, de couleur émeraude, insolubles dans l'eau et dans l'alcool, solubles dans les acides étendus. Il est lentement décomposé à chaud par les lessives alcalines étendues, et à froid par les acides minéraux concentrés, de l'hydrure de salicyle étant mis en liberté.

Le sel de fer et de ferrammonium,

$$(C^{42}H^{15}Az^{2}O^{6})^{2}Fe^{4}.(AzH^{3})^{2}Fe^{2},$$

se prépare de la manière suivante : on ajoute assez d'acide tartrique à une solution de perchlorure de fer pour qu'elle ne précipite plus par l'ammoniaque; on verse de l'ammoniaque en excès dans une solution saturée et alcoolique d'hydrosalicylamide, pour qu'elle ne se trouble plus par l'eau : en mélangeant les deux dissolutions, il se fait un précipité jaunâtre, floconneux, devenant grenu avec le temps.

Il existe deux combinaisons plombiques analogues aux précédentes ; l'une est une poudre jaune et grenue, l'autre est sous forme de flocons jaune clair.

Trichlorosalicylamide.

Formule { Équiv. . . $C^{42}H^{15}Cl^{3}Az^{2}O^{6}$
{ Atom. . . $C^{21}H^{15}Cl^{3}Az^{2}O^{3} = (OH.C^{6}H^{3}Cl.CH)^{3}Az^{2}$.

Dérivé obtenu par Piria en traitant l'aldéhyde chlorosalicylique par le gaz ammoniac.

Petites masses jaunes, insolubles dans l'eau, solubles dans l'alcool et l'éther, que les acides et les alcalis décomposent en reproduisant les générateurs.

Tribromosalicylamide.

Formule { Équiv. . . $C^{42}H^{15}Br^{3}Az^{2}O^{6}$
{ Atom. . . $C^{21}H^{15}Br^{3}Az^{2}O^{3} = (OH.C^{6}H^{3}Br.CH)^{3}Az^{2}$.

Se prépare, comme le précédent, au moyen de bromosalicylal, et possède des propriétés analogues (Piria).

Éther triéthyl-salicylamide.

Formules { Équiv. . . $C^{34}H^{30}Az^{2}O^{6} = (C^{4}H^{4})^{3}.C^{22}H^{18}Az^{2}O^{6}$
Atom. . . $C^{27}H^{30}Az^{2}O^{3} = (C^{2}H^{5}O.C^{6}H^{4}.CH)^{3}Az^{2}$.

Obtenu par Perkin en faisant réagir une dissolution alcoolique d'ammoniaque sur l'éthyl-salicylal.

Il cristallise en prismes peu solubles dans l'alcool.

Chauffé à 160-165°, il se transforme en un produit isomérique, amorphe, l'*éthylsalidine*, corps peu soluble dans l'alcool froid, très soluble dans l'eau bouillante, jouant le rôle de base.

Le *chloroplatinate*, $C^{34}H^{30}Az^{2}O^{6}HCl.PtCl^{2}$, est un corps pulvérulent, d'une couleur orangée.

SALHYDRANILIDE ET DÉRIVÉS.

Formules { Équiv. . . $C^{26}H^{11}AzO^{2} = C^{14}H^{4}O^{2}(C^{12}H^{7}Az)$
Atom. . . $C^{13}H^{11}AzO = (OH.C^{6}H^{4}.CH)Az(C^{6}H^{5})$.

Ce composé, qui résulte de la combinaison de l'aldéhyde salicylique avec l'aniline, se prépare à chaud par l'union directe des deux composants, avec élimination d'une molécule d'eau :

$$C^{14}H^{6}O^{4} + C^{12}H^{7}Az = H^{2}O^{2} + C^{14}H^{4}O^{2}(C^{12}H^{7}Az).$$

Suivant Schischkoff[1], il est en cristaux jaune clair, insolubles dans l'eau, solubles dans l'alcool, Mais H. Schiff n'a pu l'obtenir que sous forme d'une huile rougeâtre ou brun rouge, sans odeur, d'une saveur amère, dépourvue de propriétés basiques, que les acides décomposent lentement en aldéhyde salicylique et en aniline.

Le *bromosalhydranilide*, $C^{26}H^{10}BrAzO^{2}$, en atomes

$$C^{13}H^{10}BrAzO = OH.C^{6}H^{3}Br.CH.Az(C^{6}H^{5}),$$

se prépare au moyen de l'aniline et du bromosalicylal. Il cristallise dans l'alcool en aiguilles rouges (Haarmann).

Le *salhydronitranilide*, $C^{26}H^{10}(AzO^{4})AzO^{2}$, se prépare de la même manière, au moyen de la p-nitraniline. Il cristallise en aiguilles fusibles à 115° (Haarmann).

Au contact de l'aniline, l'aldéhyde éthylsalicylique s'échauffe, et de l'eau est éliminée. Avec l'éthylaniline, l'action est moins énergique.

Les combinaisons formées sont :

1. *Ann. der Chem. und Pharm.*, t. CLV, p. 373.

L'*éthylsalhydranilide*, $C^{30}H^{15}AzO^{2}$, en atomes

$$C^{15}H^{15}AzO = C^{2}H^{5}O.C^{6}H^{4}CH.Az(C^{6}H^{5}).$$

L'*éthylsalhydhréthylanilide*, $C^{60}H^{50}AzO^{2}$, en atomes

$$C^{25}H^{50}AzO = C^{2}H^{5}O.C^{6}H^{4}.CH\left(Az\left\langle{C^{2}H^{5} \atop C^{6}H^{5}}\right.\right)^{2}.$$

Ce sont des liquides huileux, rougeâtres ou jaune brun, d'une odeur aromatique, d'une saveur à la fois amère et aromatique. Ils sont insolubles dans l'eau et les acides dilués, solubles dans l'alcool et l'éther, décomposables par les acides concentrés.

La *méthylsalhydraniline* est isomérique avec l'anilhydranilide.

Le *cuprosalhydranilide*, $C^{26}H^{50}CuAzO^{5}$, en atomes

$$Cu(O.C^{6}H^{4}.CH.Az.C^{6}H^{5})^{2},$$

s'obtient en faisant réagir le salicylure de cuivre sur l'aniline.

C'est une poudre vert olive, facilement fusible, insoluble dans les dissolvants ordinaires, que les acides faibles dédoublent en salhydranilide et sel de cuivre.

L'éthylaniline n'agit pas sur le salicylure de cuivre, même à chaud.

L'*amylamine*, au contraire, réagit énergiquement en produisant du *cuprosamylsalhydranilide*, corps auquel H. Schiff attribue la formule atomique suivante :

$$\begin{matrix} C^{6}H^{4}\left\{\begin{matrix} CH\ Az.C^{6}H^{5} \\ O \end{matrix}\right. & \\ & \left.\begin{matrix} \\ \end{matrix}\right\} Cu \\ C^{6}H^{4}\left\{\begin{matrix} O \\ CH.Az.C^{6}H^{5} \end{matrix}\right. & \end{matrix}.$$

C'est une poudre cristalline, fusible, d'un jaune vert, brillant.

La *cuprosalhydrotoluylène-diamine*, en atomes

$$Cu\left\{\begin{matrix} O.C^{6}H^{4}.CH : Az \\ O.C^{6}H^{4}.CH : Az \end{matrix}\right\} C^{7}H^{6},$$

s'obtient en faisant réagir la toluylène-diamine sur le salicylure de cuivre.

SALHYDRATOLUIDE.

$$\text{Formules}\left\{\begin{matrix} \text{Équiv.} \ . \ . \ C^{28}H^{15}AzO^{2} = C^{14}H^{4}O^{2}(C^{14}H^{9}Az) \\ \text{Atom.} \ . \ . \ C^{14}H^{13}AzO = OH.C^{6}H^{4}.CH.Az(C^{7}H^{7}) \end{matrix}\right.$$

Ce dérivé a été obtenu par Jaillard[1] en faisant réagir la p-toluidine sur le salicylal.

1. *Zeitschrift für Chemie*, 440; 1865.

Il cristallise dans l'alcool en prismes fusibles à 100°, insolubles dans l'eau, solubles dans l'alcool et dans l'éther.

Les acides étendus le dissolvent à froid et le décomposent à chaud.

Le *chloroplatinate* a pour formule $C^{28}H^{15}AzO^{2}.HCl,PtCl^{2}$, en atomes

$$(C^{14}H^{15}AzO.HCl)^{2}PtCl^{4}.$$

SALICYLAL ET URÉE.

1° *Salicyldiuréide.*

Formules { Équiv. . . $C^{18}H^{12}Az^{4}O^{6} + H^{2}O^{2} = C^{14}H^{4}O^{2}(C^{2}H^{4}Az^{2}O^{2})^{2} + H^{2}O^{2}$.
Atom. . . $C^{9}H^{12}Az^{4}O^{3} + H^{2}O = OH.C^{6}H^{4}.CH(Az^{2}H^{3}.CO)^{2} + H^{2}O$.

Cette combinaison se prépare en faisant réagir le salicylal sur une dissolution aqueuse d'urée. Elle se sépare en petites aiguilles agrégées, qui retiennent une molécule d'eau qu'elles perdent dans le vide. Elle est peu soluble dans l'eau, un peu mieux dans l'alcool, insoluble dans l'éther; à l'ébullition, l'eau et l'alcool la décomposent en mettant en liberté ses générateurs.

Lorsqu'on traite sa solution aqueuse par l'acétate de cuivre, on obtient un précipité cristallin d'un vert olive, résultant du remplacement de l'hydrogène phénolique par le cuivre, décomposable par l'acide azotique en urée, oxyde de cuivre et aldéhyde salicylique.

L'*éthylsalicyldiuréide*, $C^{22}H^{16}Az^{4}O^{6} + H^{2}O^{2}$, en atomes

$$C^{2}H^{5}O.C^{6}H^{4}.CH(CO.Az^{2}H^{3})^{2} + H^{2}O,$$

se prépare au moyen de l'éthylsalicylal et d'une solution concentrée d'urée.

Il est en petites aiguilles jaunes, dont le soluté alcoolique fournit avec l'acétate de cuivre un précipité cristallin, gris olive, analogue au précédent.

2° *Disalicyltriuréide.*

Formules { Équiv. . . . $C^{54}H^{21}Az^{6}O^{10}$
Atom. . . . $C^{27}H^{21}Az^{6}O^{5} = (OH.C^{6}H^{4}.CH)^{3}(Az^{2}H^{3}.CO)^{3}$.

Ce corps a été obtenu par H. Schiff en faisant fondre de l'urée avec du salicylal.

Il cristallise dans l'alcool en petites aiguilles, dont la solution alcoolique précipite par l'acétate de cuivre. Ce précipité, qui est cristallin, gris olive, a pour formule :

$$C^{54}H^{19}Cu^{2}Az^{6}O^{10}.$$

SALICYLAL ET ACIDE CYANHYDRIQUE.

Cyanosalicylal.

Formules { Équiv. . . $C^{16}H^5AzO^4$
Atom. . . $C^8H^5AzO^2 = OH.C^6H^3(CAz).CHO.$

Syn. : *Cyanosalicyle.*

Il a été obtenu par Cahours en faisant réagir à froid le bromure de cyanogène, dissous dans l'alcool anhydre, sur le salicylure de potassium. Dans cette réaction, il se dépose du bromure de potassium, tandis que l'alcool retient en dissolution un corps qui se sépare, par évaporation, sous forme d'écailles jaunes.

Il joue le rôle d'une base faible et s'unit aux acides.

Il présente la composition de l'isatine, dont il n'offre aucun des caractères.

Suivant Schiff, lorsqu'on fait réagir le chlorure de cyanogène sur le salicylure de cuivre, du salicylal est régénéré, le cyanogène se transforme en acide cyanique, qui se transforme à son tour en carbonate d'ammonium :

$$C^{14}H^5CuO^4 + C^2AzCl + H^2O^2 = C^{14}H^6O^4 + CuCl + C^2AzHO^2.$$

Fait-on passer le chlorure de cyanogène sur du salicylure de cuivre chauffé dans un tube à 100-120°, il se forme du cyanure de cuivre, un produit résineux, ainsi qu'une huile qui distille et qui se concrète par le refroidissement, cette dernière n'étant autre chose que du chlorosalicylal :

$$C^{14}H^5CuO^4 + C^2AzCl = C^2AzCu + C^{14}H^5ClO^4.$$

Hydrocyanosalide.

Formules { Équiv. . . $C^{44}H^{16}Az^2O^6$
Atom. . . $C^{22}H^{16}Az^2O^3$

Suivant Beilstein et Reinecke, lorsqu'on chauffe doucement l'hydrosalicylamide avec de l'acide cyanhydrique, en présence de l'acide chlorhydrique, elle fond, donne par le refroidissement une masse solide, soluble dans l'alcool; ce dernier abandonne à l'évaporation de petits cristaux feutrés, d'un jaune orange, ayant pour formule $C^{44}H^{16}Az^2O^6$. C'est l'*hydrocyanosalide jaune*, qui se forme d'après l'équation suivante :

$$C^{42}H^{18}Az^2O^6 + C^2AzH + HCl = AzH^4Cl + C^{44}H^{16}Az^2O^6.$$

Ce corps est neutre, très stable, à peine attaquable par l'acide chlorhydrique et l'eau de baryte, même en tubes scellés. Toutefois, avec la baryte, on observe la

formation de petites quantités d'acide carbonique et d'ammoniaque, provenant sans doute du cyanogène entré en combinaison. La potasse bouillante dégage de l'ammoniaque et engendre un composé résineux.

Lorsqu'on fait bouillir pendant plusieurs jours l'hydrocyanosalide jaune avec de l'alcool, il se transforme peu à peu en belles aiguilles brunes, qui constituent l'*hydrocyanosalide brune*, corps isomérique qui se distingue de son générateur non seulement par sa forme et sa couleur, mais encore par une plus grande solubilité dans l'alcool.

Haarmann a encore signalé les deux composés cyanogénés suivants :

1° Le corps $C^{44}H^{18}Az^2O^8$, qui s'obtient en chauffant une solution alcoolique de salicylal avec du cyanure d'ammonium :

$$3C^{14}H^6O^4 + C^2Az.AzH^4 = 2H^2O^2 + C^{44}H^{18}Az^2O^8.$$

Aiguilles jaune clair, fusibles à 143°, insolubles dans l'eau, solubles dans l'alcool et dans l'éther.

2° Le dérivé $C^{58}H^{21}Az^3O^6$, que l'on prépare en attaquant à chaud le cyanure d'ammonium par le salicylal :

$$4C^{14}H^6O^4 + 2AzH^3 + C^2AzH = 5H^2O^2 + C^{58}H^{21}Az^3O^6.$$

Il cristallise dans l'alcool en aiguilles rouges, fusibles à 168°, insolubles dans l'eau, assez solubles dans l'alcool, l'éther, la benzine, les lessives alcalines. Les alcalis et les acides concentrés le dédoublent en ammoniaque, acide cyanhydrique et aldéhyde salicylique.

SALICYLAL ET ACIDES AMIDÉS.

O- Oxybenzylène-m-acide amidobenzoïque.

Formules { Équiv. . . $C^{28}H^{11}AzO^4$
{ Atom. . . $C^{14}H^{11}AzO^2 = OH.C^6H^4.CH : Az.C^6H^4.CO^2H.$

Il a été obtenu par Schiff en traitant le m-amidobenzoate d'hélicine par une solution d'émulsine, à une température de 40 à 50°. On le prépare plus facilement en mélangeant une solution chaude de 6 à 8 pour 100 d'acide m-amidobenzoïque avec une solution chaude et aqueuse de salicylal.

Cristaux jaunes, fusibles à 190°, solubles dans l'alcool et dans la benzine, susceptibles de se combiner aux bases.

O- Oxybenzylène-acide amidosalicylique.

Formules { Équiv. . . $C^{28}H^{11}AzO^{8}$
Atom. . . $C^{14}H^{11}AzO^{4} = OH.C^{6}H^{4}CH:Az.C^{6}H^{3}(OH).CO^{2}H$.

Obtenu par Schifl en traitant par une molécule de soude des poids équimoléculaires d'aldéhyde salicylique et d'acide amidosalicylique en solution acide.

Aiguilles fusibles à 245°, mais en se décomposant, solubles dans l'alcool et dans la benzine.

Produits de condensation du salicylal.

1° *Disalicylal.*

Formules { Equiv. . . $C^{28}H^{10}O^{6} = C^{14}H^{4}O^{2}(C^{14}H^{6}O^{4})$
Atom. . . $C^{14}H^{10}O^{3}$.

Syn. : *Parasalicyle, — Disalicyle.*

En distillant la salicylure de cuivre vers 220°, Ettling a isolé un corps cristallisable, le *parasalicyle*, corps qui a été retrouvé par Cahours en soumettant l'hydrure de salicyle à l'action du chlorure benzoïque, mais que ce chimiste a considéré comme du benzosalicyle ou benzoyle-salicylal.

Perkin a démontré qu'on arrivait au même résultat en remplaçant le chlorure benzoïque par le chlorure acétique ou le chlorure de succinyle. Le protochlorure de phosphore, suivant Zwenger, se comportant de la même manière, il est évident que les chlorures acides se comportent seulement comme des déshydratants vis-à-vis du salicylal, conformément à l'équation suivante :

$$2C^{14}H^{6}O^{4} + C^{4}H^{3}ClO^{2} = HCl + C^{4}H^{4}O^{4} + C^{28}H^{10}O^{6},$$

c'est-à-dire :

$$2C^{14}H^{6}O^{4} = H^{2}O^{2} + C^{28}H^{10}O^{6}.$$

La disalicylal cristallise dans l'alcool en aiguilles fusibles à 128° (Zwenger), à 130° (Perkin), sublimables sans décomposition à une température plus élevée. Il est insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool et dans l'éther.

Il ne se combine pas aux bisulfites alcalins. Chauffé vers 150° avec du chlorure d'acétyle, il donne une huile chlorée, non distillable. Traité par la potasse bouillante, il régénère du salicylal.

2° *Acide α-salylique.*

Formules { Équiv. . . . $C^{28}H^{14}O^{10}$
{ Atom. . . . $C^{14}H^{14}O^{5}$.

Cet acide a été rencontré par Staedeler dans du salicylal préparé depuis une douzaine d'années et conservé sous l'eau :

$$2C^{14}H^{6}O^{4} + H^{2}O^{2} = C^{28}H^{14}O^{10}.$$

En suivant la marche qui sera décrite ci-dessous, on retire d'abord de gros prismes de l'acide α, puis des faisceaux de l'acide β.

L'acide α-salylique cristallise en prismes carrés à base oblique, fusibles à 100-101°, émettant des vapeurs irritantes à une température plus élevée. Chauffé avec de l'eau bouillante, il fond d'abord, puis se dissout. Il est soluble dans l'alcool et dans l'éther, non colorable par le chlorure ferrique.

Le *sel d'argent*, $C^{28}H^{12}Ag^{2}O^{10}$, est un précipité caillebotté, beaucoup moins soluble que celui du sel β.

3° *Acide β-salylique.*

Formules { Équiv. . . . . $C^{42}H^{22}O^{16}$
{ Atom. . . . . $C^{21}H^{22}O^{8}$.

Il se forme, en même temps que le précédent, lorsqu'on abandonne sous l'eau le salicylal pendant de longues années.

D'après Beilstein et Reinecke, le salicylal fournit de l'alcool salicylique par l'action de l'amalgame de sodium en présence de l'eau.

Suivant Staedeler, en agitant le salicylal avec de l'amalgame à 3 pour 100, le mélange s'échauffe et on est obligé de refroidir. Lorsqu'une nouvelle addition d'amalgame ne produit plus d'échauffement, on ajoute de l'eau pour dissoudre une poudre verte qui a pris naissance, et, par l'agitation, la solution se décolore ; celle-ci, sursaturée par l'acide carbonique, abandonne à l'éther de la saligénine.

Évaporée au bain-marie, la solution aqueuse est reprise par l'alcool, véhicule qui laisse de côté du carbonate de soude et s'empare d'un autre sel, que l'on obtient à l'évaporation sous forme d'une masse brunâtre ; cette dernière, redissoute dans l'eau, puis traitée par l'acide sulfurique, fournit un produit oléagineux, en grande partie soluble dans l'eau bouillante, qui l'abandonne, par le refroidissement, à l'état cristallisé. C'est l'acide β-salylique, fusible à 94-95°.

Il est peu soluble dans l'eau ; il y fond à chaud, puis s'y dissout à l'ébullition. Il est facilement soluble dans l'alcool et dans l'éther. Déposé rapidement de ses solutions, il ressemble à l'acide benzoïque ; mais si les cristaux se forment avec lenteur, ils sont groupés en faisceaux. Le chlorure ferrique les colore en violet.

Il se dissout dans les alcalis pour former des sels incolores.

Le *sel d'ammonium* perd facilement de l'ammoniaque et devient acide.

Le *sel d'argent*, $C^{42}H^{19}Ag^{3}O^{16}$, est sous forme d'aiguilles déliées, groupées en mamelons.

L'acide β-salylique ne résulte pas, comme on pourrait le croire, de l'action de l'amalgame de sodium sur le salicylal, car celui-ci, récemment préparé, n'en fournit point. Au contraire, il existe dans le salicylal conservé sous l'eau pendant de longues années. On le retire en suivant la marche qui vient d'être décrite.

L'acide α ne se trouve plus après l'action de l'amalgame, sans doute par suite de son dédoublement en saligénine et en acide β :

$$2C^{28}H^{14}O^{10} + H^2 = C^{14}H^8O^4 + C^{42}H^{22}O^{16}.$$

ACIDE ROSOLIQUE.

Lorsqu'on chauffe pendant quelques instants du salicylal avec de l'acide sulfurique concentré, on obtient une masse solide, rouge, présentant une grande analogie avec l'acide rosolique, mais s'en distinguant par la couleur rouge de ses sels. (Liebermann et Schwarzer.)

Mélange-t-on 1 p. de phénol, 2,5 de salicylal, avec 1 p. d'acide sulfurique concentré étendu du tiers de son poids d'acide acétique cristallisable, la température s'élève; on refroidit, puis, pour terminer la réaction, on chauffe au bain-marie et on fait bouillir la masse avec de l'eau. Il se fait ainsi de l'acide rosolique, identique avec celui de Kolbe et Schmitt, d'après l'équation suivante :

$$C^{12}H^6O^2 + 2C^{14}H^6O^4 = 2H^2O^2 + C^{40}H^{14}O^6.$$

Cette réaction rend compte du rôle que joue l'acide oxalique dans la préparation de l'acide rosolique par le procédé Kolbe-Schmitt : il fournit l'oxyde de carbone qui se fixe à l'état naissant sur le phénol pour engendrer de l'*aldéhyde salicylique*.

II

MÉTA-OXYBENZALDÉHYDE.

Formules { Équiv. . . . . $C^{14}H^6O^4$
Atom. . . . . $C^7H^6O^2 = OH.C^6H^4.CHO$.
[CHO : OH = 1 : 3].

Il a été préparé par Sandmann en réduisant l'acide m-oxybenzoïque par l'amalgame de sodium, en solution acide faible[1].

1. *Berichte der deut. chem. Gesellsch.*, t. XIV, p. 969.

Il est cristallisé et bout à 240°. Il est moins soluble que son isomère *ortho*, et jouit de propriétés très analogues.

En raison de l'importance qu'il présente au point de vue de la synthèse de la vanilline, son étude a été reprise, dans ces derniers temps, par Tiemann et Ludwig.

Pour le préparer, on introduit de l'aldéhyde benzoïque dans une solution de une molécule de salpêtre dans l'acide sulfurique, en évitant que la température ne dépasse 30°. On étend d'eau, on exprime la masse cristalline principalement constituée par le dérivé métanitré.

Le dérivé amidé correspondant s'obtient en réduisant le corps précédent par l'étain et l'acide chlorhydrique, saturant par la soude et agitant avec de l'éther; mais il n'est pas nécessaire de l'isoler.

Pour cela, on traite le corps nitré par une quantité calculée de chlorure stanneux en solution chlorhydrique (150 gr. $Sn^2Cl^2 + 2H^2O^2$ dans un litre HCl concentré), et on fait digérer le mélange à 40-50°. La réaction terminée, on ajoute à la liqueur filtrée, fortement refroidie, une solution aqueuse de nitrite de sodium en léger excès; additionné ensuite d'acide chlorhydrique concentré, le mélange se prend peu à peu en une bouillie d'aiguilles blanches constituant une combinaison du chlorure avec le dérivé diazoïque dérivant du composé amidé, ayant pour formule $C^{14}H^5ClAz^2O^2.SnCl^2$, en atomes ;

$$[C^6H^4(CHO)_1(Az^2Cl)_3]^2SnCl^4.$$

L'eau chaude décompose cette combinaison en mettant en liberté l'aldéhyde cherché; en définitive, on obtient ce dernier en prenant pour point de départ l'essence d'amandes amères, qu'on transforme successivement en dérivés métanitré, amidé et azoïque.

L'aldéhyde métoxybenzoïque cristallise dans l'eau bouillante en aiguilles blanches, fusibles à 104°, solubles dans l'alcool, l'éther, la benzine, insolubles dans la ligroïne.

Sa solution aqueuse est faiblement colorée en violet par le perchlorure de fer; elle précipite l'acétate neutre de plomb, ce qui la distingue de l'aldéhyde paroxybenzoïque.

Il se combine avec le bisulfite de sodium pour engendrer une combinaison soluble.

Dérivés du m-oxybenzaldéhyde.

Acétométoxybenzaldéhyde.

Formules { Équiv. . . . . $C^{14}H^4O^2(C^4H^4O^4)$
{ Atom. . . . . $OC^2H^3O.C^6H^4.CHO$.

On délaye la combinaison potassique de l'aldéhyde dans l'éther et on y ajoute une quantité équivalente d'anhydride acétique. La solution filtrée abandonne le dérivé

éthylé sous forme d'un liquide incolore, huileux, qui distille à 263° et donne avec le bisulfite de soude une combinaison peu soluble.

A chaud et en présence d'un excès d'anhydride, on obtient une combinaison de ce dernier avec le dérivé acétylé $C^{14}H^{2}(C^{4}H^{4}O^{4})^{3}$, en atomes

$$C^{6}H^{4}.CH(OC^{2}H^{3}O)^{2}OC^{2}H^{3}O,$$

corps qui cristallise dans l'alcool en lamelles brillantes, peu solubles dans l'eau, fusibles à 76°.

m-oxyméthylbenzaldéhyde.

Formules { Équiv. . . . $C^{14}H^{4}(C^{2}H^{4}O^{2})(O^{2})$
Atom . . . . $OCH^{3}.C^{6}H^{4}.CHO$.

Liquide bouillant à 230°, peu soluble dans l'eau, d'une odeur agréable, formant avec le bisulfite un sel peu soluble.

On l'obtient en chauffant à 100° un mélange d'aldéhyde, d'esprit de bois et d'iodure de méthyle.

Acide acéto-m-coumarique.

Formules { Équiv. . . . $C^{22}H^{10}O^{8}$
Atom. . . . $C^{11}H^{10}O^{4} = C^{6}H^{4}(CH:CH.CO^{2}H)(C^{2}H^{3}O^{2})$.

Lorsqu'on fait bouillir pendant 5 heures 1 p. d'aldéhyde métoxybenzoïque, 7 p. d'acétate de sodium anhydre et 5 p. d'anhydride acétique, et que l'on traite le produit de la réaction, avant sa solidification, par l'eau chaude, l'éther enlève un liquide huileux que l'on débarrasse de l'excès d'aldéhyde par le bisulfite de sodium; on agite la solution éthérée avec du carbonate de soude qui enlève l'acide acétocoumarique; on met celui-ci en liberté par l'acide sulfurique, et on le fait cristalliser dans l'eau bouillante.

C'est un corps qui se présente sous forme d'aiguilles blanches, fusibles à 151°, peu solubles dans l'eau froide, solubles dans l'alcool, l'éther, la benzine, insolubles dans la ligroïne.

Acide métacoumarique.

Formules { Equiv. . . . $C^{18}H^{10}O^{6}$
Atom. . . . $C^{9}H^{10}O^{3} = C^{6}H^{4}(CH:CH.CO^{2}H)(OH)$.

Obtenu par saponification du dérivé acétylé, il cristallise dans l'eau en prismes incolores, fusibles à 191°. Il se dissout dans l'acide sulfurique avec une couleur jaune, qui passe au rouge lorsqu'on la chauffe.

Traité par l'amalgame de sodium, en présence de l'eau chaude, il fixe une molé-

cule d'hydrogène et se transforme en acide hydro-métacoumarique, corps qui cristallise en longues aiguilles, fusibles à 111°, solubles dans l'éther, qui l'enlève à sa solution acidulée.

L'*acide méthylmétacoumarique*, obtenu en fondant de l'aldéhyde méthyl-moxybenzoïque ou en traitant l'acide acétacoumarique par l'iodure d'éthyle et la potasse, cristallise en aiguilles fusibles à 115°. Traité par l'amalgame de sodium, il donne des aiguilles très solubles dans la plupart des dissolvants, fusibles à 51°, constituant l'*acide hydrométhyl-m-coumarique*.

Nitroxybenzaldéhyde.

Formules { Équiv. . . . $C^{14}H^5(AzO^4)O^4$
{ Atom. . . . $C^7H^5(AzO^2)O^2 = OH.C^6H^3(AzO^2).CHO$.

Lorsqu'on traite l'aldéhyde métoxybenzoïque par 5 p. d'acide azotique froid, d'une densité de 1,4, ou qu'on le chauffe avec 10 p. d'acide ayant pour densité 1,1, on obtient par dilution une masse cristalline jaune, partiellement soluble dans la benzine et dans le chloroforme. La partie insoluble constitue la modification β, tandis que la portion dissoute contient deux isomères α et γ, inégalement solubles dans un mélange de benzine et de ligroïne. Ces modifications peuvent être également séparées par des cristallisations fractionnées dans l'eau, à diverses températures.

L'α-*nitrométoxybenzaldéhyde* est soluble dans la benzine et dans la ligroïne; elle cristallise dans l'eau bouillante en lamelles jaunes, fusibles à 128°.

La modification β est plus soluble dans l'eau et moins dans la benzine. Elle fond à 166° et cristallise en aiguilles. Elle donne avec la soude et l'acétone une matière bleue, sans doute un indigo métoxylé.

La modification γ, peu soluble dans la ligroïne, cristallise en prismes qui fondent à 138°. Ce n'est qu'un mélange des deux corps précédents, car on peut la dédoubler en dérivés α et β par une série de cristallisations dans un mélange de benzine et de ligroïne et dans l'eau.

Il est probable que le dérivé β est l'orthonitré; le dérivé α est le *méta* ou le *para ;* dans le dernier cas, il doit conduire à la vanilline, en passant par le dérivé diazoïque.

On transforme ces isomères en dérivés oxyméthylés au moyen de la potasse et de l'iodure de méthyle.

Nitrométhylmétoxybenzaldéhyde.

Formules { Équiv. . . . $C^{16}H^7(AzO^4)O^4$.
{ Atom. . . . $C^8H^7(AzO^2)O^2 = OCH^3.C^8H^3(AzO^2).CHO$.

La modification α cristallise en aiguilles feutrées, blanches, fusibles à 107°, peu solubles dans l'eau, solubles dans l'alcool, l'éther, la benzine.

La modification β, qui fond à 82-83°, cristallise en lamelles blanches ; elle se prépare avec facilité et se volatilise aisément dans un courant de vapeur d'eau.

La modification γ cristallise dans l'alcool étendu en fines aiguilles blanches, qui fondent à 98°. C'est probablement un mélange.

La nitration du méthylmétoxybenzaldéhyde fournit les dérivés ci-dessus (Meister, Brunig et Lucius).

D'après Tiemann et Ludwig, il existe deux dérivés dinitrés α et β.

Le dérivé α $C^{16}H^{6}(AzO^{4})^{2}O^{4}$, en atomes

$$OCH^{3}.C^{6}H^{2}(AzO^{2})^{2}.CHO,$$

cristallise dans l'eau en belles aiguilles blanches, solubles dans l'alcool, peu solubles dans la ligroïne, fusibles à 110°.

Le dérivé β, le plus abondant, fond à 155°. Il est à peine soluble dans l'eau, se dissout à chaud dans l'alcool, la benzine, le chloroforme. La benzine l'abandonne, par le refroidissement, en prismes incolores.

III

PARA-OXYBENZALDÉHYDE.

$$\text{Formules} \begin{cases} \text{Équiv.} \ldots & C^{14}H^{6}O^{4}. \\ \text{Atom.} \ldots & C^{7}H^{6}O^{2} = OH.C^{6}H^{4}.CHO. \end{cases}$$

$$[CHO : OH = 1 : 4]$$

Syn. : *Aldéhyde paroxybenzoïque.*

L'aldéhyde paroxybenzoïque a été découvert par Bücking en attaquant l'aldéhyde anisique par l'acide chlorhydrique.

A cet effet, on chauffe à 190-200°, l'aldéhyde anisique pur, retiré de l'anéthol, avec de l'acide chlorhydrique d'une densité de 1,10, étendu de son volume d'eau. A l'ouverture des tubes, il se dégage du chlorure de méthyle ; on sépare du liquide aqueux une matière résineuse rouge, friable, de laquelle on extrait par l'eau bouillante l'aldéhyde paroxybenzoïque qu'elle renferme ; mais cet aldéhyde se rencontre surtout dans le liquide aqueux, auquel on l'enlève à l'aide de l'éther. On agite la solution éthérée avec du bicarbonate de soude, on décompose la combinaison avec un acide et on isole une seconde fois l'aldéhyde au moyen de l'éther.

La formation de l'aldéhyde paroxybenzoïque, en partant de l'anisaldéhyde, s'explique très bien, celui-ci n'étant autre chose que l'éther méthylique de celui-là :

$$C^{16}H^{8}O^{4} + HCl = C^{2}H^{2}(HCl) + C^{14}H^{6}O^{4}.$$

La synthèse de l'aldéhyde paroxybenzoïque a été faite par Reimer et Tiemann, au moyen du phénol et du chloroforme.

Lorsqu'on fait réagir trois molécules de soude sur une molécule de phénol et une molécule de chloroforme, il se produit une vive réaction, qu'il est nécessaire de modérer en refroidissant. Finalement, on chauffe pour achever la réaction, et

on distille le chloroforme en excès. En continuant la distillation, il passe de la vapeur d'eau, du salicylal, tandis que le para-oxybenzaldéhyde reste comme résidu :

$$C^{12}H^5NaO^2 + 3NaHO^2 + C^2HCl^3 = 3NaCl + 2H^2O^2 + C^{14}H^5NaO^4,$$

réaction qui revient à la suivante :

$$C^{12}H^6O^2 + C^2O^2 = C^{14}H^6O^4.$$

Pour effectuer cette synthèse, on ajoute peu à peu 15 p. de chloroforme à 10 p. de phénol dissous dans 20 p. de soude (dans 30 à 35 p. d'eau). Dès que la température atteint 50 à 60°, la réaction s'établit aussitôt, le soluté se colore en violet, puis en rouge foncé; on achève l'opération par une ébullition d'une demi-heure au réfrigérant ascendant.

En distillant l'excès de chloroforme et en acidulant légèrement le produit de la réaction, il se sépare une huile épaisse, rouge, à odeur d'aldéhyde salicylique. On distille ce produit dans un courant de vapeur d'eau, pour enlever le phénol non attaqué, et on sépare sur un filtre mouillé la masse résineuse rouge qui accompagne la partie aqueuse du résidu.

Cette partie aqueuse cède à l'éther de l'aldéhyde paroxybenzoïque, que l'on purifie par cristallisation dans l'eau bouillante.

La formation simultanée des deux aldéhydes isomériques rappelle la production simultanée des acides correspondants, à l'aide des phénates alcalins et de l'acide carbonique. Cependant Kolbe a trouvé que le phénate de potassium engendre un mélange d'acides para et orthosalicyliques, alors que le phénate de sodium ne fournit que ce dernier dérivé. On pouvait donc l'attendre ici à une différence analogue, mais il n'en est rien, le sel de sodium donnant le même résultat que celui de potassium.

La matière résineuse rouge qui accompagne les aldéhydes est d'autant plus abondante que la lessive alcaline est plus concentrée. Elle est surtout constituée par de l'acide rosolique, par suite de la réaction du phénol sur l'aldéhyde salicylique en présence des alcalis, qui agissent comme déshydratants. Au surplus, on sait que Guareschi a fait voir que le chloroforme fournit de l'acide rosolique lorsqu'on le fait réagir sur les phénates alcalins.

Par l'action du chloroforme sur une solution alcoolique d'acide salicylique, Reimer et Tiemann ont obtenu deux acides aldéhydiques dont l'un est peu soluble dans l'eau bouillante, l'autre très soluble. Le premier, qui donne de l'aldéhyde paroxybenzoïque en perdant une molécule d'acide carbonique, constitue par conséquent l'acide para-aldéhydosalicylique :

$$C^{14}H^6O^6 + C^2O^2 = C^{16}H^6O^8$$

$$C^{16}H^6O^8 - C^2O^4 = C^{14}H^6O^4.$$

L'aldéhyde paroxybenzoïque cristallise en belles aiguilles radiées, fusibles à 112° (Bücking), à 115-116° (Reimer et Tiemann) ; il se sublime à une température plus élevée. Il est peu soluble dans l'eau froide, très soluble dans l'alcool, l'éther et l'eau bouillante. Il possède une odeur agréable, aromatique.

Sa solution aqueuse, qui se colore en violet par le perchlorure de fer, réduit le

nitrate d'argent ammoniacal. Sa transformation en acide paroxybenzoïque par les agents oxydants est difficile en présence de l'eau, facile avec la potasse en fusion.

Il se combine avec les bases, à la manière de ses isomères.

Chauffé avec la diméthylaniline et le chlorure de zinc, il engendre du tétraméthyldiamido-p-diphénylcrésol.

L'un de ses dérivés les plus importants est son éther méthylique, qui sera décrit dans le chapitre suivant, sous le nom d'aldéhyde anisique.

DÉRIVÉS DU P-OXYBENZALDÉHYDE.

Alcool paroxybenzoïque.

Formules { Équiv. . . . $C^{14}H^{8}O^{4} = C^{14}H^{6}O^{2}(H^{2}O^{2})$
Atom. . . . $C^{7}H^{8}O^{2} = C^{6}H^{4}\langle{}^{OH}_{CH^{2}OH}$

Herzfeld le prépare en ajoutant à un mélange de 1 p. d'aldéhyde 10 p. d'eau et 4 p. d'amalgame de sodium à 3 pour 100. Après quelques jours, le liquide aqueux est exactement saturé par l'acide sulfurique très étendu et agité avec de l'éther, véhicule qui l'abandonne à l'évaporation, mêlé à une petite quantité d'aldéhyde non attaqué ; on enlève ce dernier par des lavages à l'éther, qui l'enlève plus aisément que le dérivé alcoolique. Le résidu est purifié par cristallisation dans l'eau.

Il fond à 197°,5, il est soluble dans l'eau, l'alcool et l'éther. Le perchlorure de fer le colore passagèrement en bleu; l'acide sulfurique concentré, en rouge brun.

Hydro-p-oxybenzoïne.

Formules { Équiv. . . $C^{28}H^{14}O^{8}$.
Atom. . . $C^{14}H^{14}O^{4}$.

Lorsqu'on ajoute plus de 10 p. d'eau au mélange précédent, on recueille, après neutralisation, une substance blanche, solide, fusible à 222°, qui se forme d'après l'équation suivante :

$$2C^{14}H^{6}O^{4} + H^{2} = C^{28}H^{14}O^{8}.$$

Elle est soluble dans l'eau bouillante, moins facilement dans l'alcool et le chloroforme, insoluble dans l'éther.

La solution, primitivement alcaline, fournit des cristaux d'un dérivé sodique, que l'acide chlorhydrique ramène à l'état d'hydro-p-oxybenzoïne. (Herzfeld.)

Acétyl-p-oxybenzaldéhyde.

Formules { Équiv. $C^{18}H^{8}O^{6} = C^{14}H^{4}O^{2}(C^{4}H^{4}O^{4})$.
{ Atom. $C^{9}H^{8}O^{3} = C^{2}H^{3}O^{2}.C^{6}H^{4}.CHO$.

Il se forme lorsqu'on abandonne à lui-même, pendant vingt-quatre heures, un mélange de 2 p. d'anhydride acétique avec 1 p. du dérivé potassique $C^{14}H^{5}KO^{4}$. (Tiemann et Herzfeld.)

On l'obtient encore, suivant Barbier, lorsqu'on chauffe à 180° l'aldéhyde paroxybenzoïque avec de l'anhydride acétique.

C'est un liquide incolore, huileux, dont l'odeur se rapproche de celle de l'éther acétique du phénol. Il bout à 264-265° (T. et H.), à 260° (B.).

Il donne avec le bisulfite de soude une combinaison peu soluble. La potasse le dédouble aisément en mettant en liberté ses générateurs

Il se combine à l'anhydride acétique pour former une combinaison ayant pour formule $C^{18}H^{8}O^{6}.C^{8}H^{6}O^{6}$. On l'obtient en chauffant modérément, pendant trois ou quatre heures, 1 p. d'adéhyde paroxybenzoïque avec 5 p. d'anhydride acétique.

Ce dérivé, qui fonctionne comme un éther, cristallise en prismes fusibles à 93-94°, peu solubles à froid dans l'alcool, très solubles dans l'éther, ainsi que dans l'eau et l'alcool bouillants. La potasse alcoolique le dédouble en acide acétique et aldéhyde paroxybenzoïque.

Aldéhyde chloroparoxybenzoïque.

Formules { Équiv. . . $C^{14}H^{5}ClO^{4}$
{ Atom. . . $C^{7}H^{5}ClO^{2} = OH.C^{6}H^{3}Cl.CHO$.

Ce dérivé prend naissance lorsqu'on dirige lentement un courant de chlore sur de l'aldéhyde paroxybenzoïque séché et pulvérisé, jusqu'à ce qu'il ne se produise plus d'acide chlorhydrique. Il convient de broyer la masse à plusieurs reprises pour assurer le contact.

Il cristallise en longues aiguilles, soyeuses, fusibles à 148-149°, solubles dans l'eau bouillante, l'alcool, l'éther, la benzine, le chloroforme, peu solubles dans le sulfure de carbone et dans l'eau froide.

Le chlorure ferrique colore sa solution aqueuse en violet.

Il donne avec les alcalis des sels solubles dans l'eau et cristallisables en longues aiguilles. Sa combinaison avec le bisulfite de soude est également soluble.

Tandis que son générateur n'absorbe qu'une molécule d'ammoniaque, il fixe deux molécules pour former une combinaison soluble dans l'eau, cristallisable dans l'alcool absolu, susceptible de reproduire ses générateurs sous l'influence des acides et des alcalis. (Herzfeld.)

Aldéhyde bromoparoxybenzoïque.

Formules { Équiv. . . $C^{14}H^5BrO^4$.
{ Atom. . . $C^7H^5BrO^2 = OH.C^6H^3Br.CHO$.

Il se prépare en laissant tomber des vapeurs de brome dans une solution alcoolique faible d'aldéhyde paroxybenzoïque. Sa solution dans l'alcool étendu bouillant le laisse déposer en longues aiguilles très réfringentes.

Il fond à 179-180°; il est soluble dans l'alcool, l'éther, la benzine, le chloroforme, à peine soluble dans l'eau.

Sa combinaison avec le bisulfite de soude est soluble. Son dérivé sodique, qui cristallise en prismes orthorhombiques, n'est pas coloré par le perchlorure de fer.

Aldéhyde iodoparoxybenzoïque.

Formules { Équiv. . . $C^{14}H^5IO^4$
{ Atom. . . $C^7H^5IO^2 = OH.C^6H^3I.COH^2$.

On ajoute de l'eau à une solution alcoolique de 1 p. d'aldéhyde, contenant deux parties d'iode, et on fait bouillir au réfrigérant ascendant. Il se dépose par le refroidissement des lamelles rhombiques, colorées par un excès d'iode. Une nouvelle cristallisation dans le chloroforme l'abandonne en cristaux incolores, fusibles à 198-199°, solubles dans l'alcool, l'éther, la nitrobenzine, peu solubles dans l'eau et dans la benzine.

Les sels alcalins sont solubles et cristallisables.

En attaquant ce dérivé iodé par la potasse caustique et un peu d'eau, dissolvant le produit de la réaction dans l'eau et agitant avec de l'éther, après avoir acidulé avec de l'acide chlorhydrique, on obtient de l'acide protocatéchique :

$$C^{14}H^5IO^4 + 2KHO^2 = IK + C^{14}H^5KO^8 + H^2.$$

Aldéhyde nitroparoxybenzoïque

Formules { Équiv. . . $C^{14}H^5AzO^8 = C^{14}H^5(AzO^4)O^4$
{ Atom. . . $C^7H^5AzO^4 = OH.C^6H^3(AzO^2).CHO$.

Mazzara a préparé ce dérivé en attaquant l'aldéhyde paroxybenzoïque par l'acide nitrique étendu.

On l'obtient facilement, d'après Herzfeld, en dissolvant 5 p. d'aldéhyde dans

20 p. d'acide sulfurique concentré, puis ajoutant de petites quantités d'acide nitrique au mélange. La réaction est très vive et il faut la modérer en refroidissant. Lorsque le dégagement de gaz a cessé, l'opération est terminée et l'on précipite par l'eau.

Purifié par cristallisation dans l'eau, ce dérivé nitré cristallise en longues aiguilles jaunes, fusibles à 139-140°, solubles dans l'alcool, la benzine, la nitrobenzine, peu solubles dans l'éther et le chloroforme. Il passe à la distillation avec la vapeur d'eau et peut être sublimé au voisinage de 140°, lorsqu'on opère avec précaution et sur de petites quantités de produit.

Il forme avec le bisulfite de soude une combinaison peu soluble et donne avec le perchlorure de fer une coloration rouge.

Le *sel potassique*, $C^{14}H^{4}KAzO^{8}$, cristallise en aiguilles jaune d'or, qui retiennent une molécule d'eau de cristallisation.

Le *sel argentique*, $C^{14}H^{4}AgAzO^{8}$, est un précipité jaune.

Dérivés azotés.

De même que le salicylal, l'aldéhyde paroxybenzoïque absorbe l'ammoniaque pour former des combinaisons sirupeuses, peu stables, se décomposant spontanément pour reproduire leurs générateurs.

La combinaison $C^{14}H^{6}O^{4}AzH^{3}$ perd toute son ammoniaque à l'évaporation.

Anilide paroxybenzoïque.

Formules { Équiv. . . $C^{26}H^{11}AzO^{2} = C^{14}H^{4}O^{2}(C^{12}H^{7}Az)$
{ Atom. . . $C^{13}H^{11}AzO = OH.C^{6}H^{4}.CH.Az.C^{6}H^{5}$.

Lorsqu'on dissout dans l'éther 4 p. d'aldéhyde paroxybenzoïque et 3 p. d'aniline, on obtient à l'évaporation une matière jaune clair, cristallisable dans l'alcool.

Ce corps est à peine soluble dans l'eau, la benzine et le chloroforme; il se dissout aisément dans l'alcool et l'éther; il fond à 190-191°.

Il prend naissance d'après l'équation suivante :

$$C^{14}H^{6}O^{4} + C^{12}H^{7}Az = H^{2}O^{2} + C^{14}H^{4}O^{2}(C^{12}H^{7}Az).$$

p-Toluide paroxybenzoïque.

Formules { Équiv. . . $C^{28}H^{13}AzO^{2} = C^{14}H^{2}O^{4}(C^{14}H^{9}Az)$
{ Atom. . . $C^{14}H^{13}AzO = OH.C^{6}H^{4}CH.Az(C^{7}H^{7})$.

En mélangeant des solutions éthérées de 5 p. de paratoluidine et de 4 p. d'al-

déhyde paroxybenzoïque, il se sépare un corps orangé qui cristallise dans l'alcool en lamelles quadratiques, fusibles à 213°, peu solubles dans l'eau, la benzine et le chlorofome, plus solubles dans l'éther et surtout dans l'alcool bouillant.

Il résulte de l'union des deux composants, avec élimination d'une molécule d'eau. Il se dédouble en ses générateurs sous l'influence des acides étendus.

ALDÉHYDES

$C^{16}H^{8}O^{4}$

I

P-OXY-O-TOLUYLALDÉHYDE.

Formules { Équiv. . . $C^{16}H^{8}O^{4}$
{ Atom. . . $C^{8}H^{8}O^{2} = CH^{3}.C^{6}H^{3}(OH).CHO$.

Syn.: *m-homo-p-oxybenzaldéhyde.*

Il prend naissance en même temps que le dérivé *para*, lorsqu'on chauffe au réfrigérant ascendant 20 grammes de m-crésol avec 50 p. de soude dissoute dans 150 p. d'eau, et en ajoutant peu à peu 30 à 40 p. de chloroforme.

La réaction, qui exige trois ou quatre heures d'ébullition pour être terminée, se fait d'après l'équation suivante :

$$C^{14}H^{8}O^{2} + 4NaHO^{2} + C^{2}HCl^{3} = C^{16}H^{7}NaO^{4} + 3NaCl + 3H^{2}O^{2}.$$

On acidule le soluté et on le distille dans un courant de vapeur d'eau. Le crésylol non transformé distille en même temps que l'homologue de l'aldéhyde salicylique, tandis que la liqueur restante, séparée d'une matière résineuse, contient le dérivé *para*.

Il cristallise en lamelles fusibles à 110°, solubles dans l'alcool, l'éther et l'eau bouillante, moins facilement dans le chloroforme. Sa solution aqueuse est colorée en rose par le perchlorure de fer. (Tiemann et Schotten.)

Les agents oxydants ordinaires ne l'attaquent que difficilement, mais la potasse fondante le transforme en acide p-oxy-o-toluylique.

II

(V-) O-OXY-M-TOLUYLALDÉHYDE.

Formules { Équiv. . . $C^{16}H^{8}O^{4}$
{ Atom. . . $C^{8}H^{8}O^{2} = CH^{3}.C^{6}H^{3}(OH).CHO.$
[CHO : OH : CH^{3} = 1 : 2 : 3].

Syn. : *o-Homosalicylaldehyde.*

On le prépare comme le précédent, au moyen de l'o-crésol.

Il se présente sous forme d'un liquide huileux qui distille à 208-209° et qui se prend en cristaux dans un mélange réfrigérant. Les cristaux exprimés ne fondent plus qu'à 17°.

Il est peu soluble dans l'eau, très soluble dans l'alcool, l'éther, le chloroforme. Avec le perchlorure de fer, il donne une coloration bleuâtre.

Il se dissout dans l'ammoniaque avec une coloration jaune intense; la combinaison formée est peu soluble dans un excès d'ammoniaque.

Chauffé avec de la potasse caustique, il donne l'acide oxytoluique correspondant. (Tiemann et Schotten.)

L'*acétate* $C^{20}H^{10}O^{6}$, en atomes

$$C^{10}H^{10}O^{3} = C^{2}H^{3}O^{2}.C^{6}H^{3}(CH^{3}).CHO,$$

est un liquide bouillant à 267°, susceptible de se combiner au bisulfite de soude. Il ne se solidifie pas dans un mélange réfrigérant de glace et de sel marin. C'est l'*aldéhyde oxytoluique liquide acétylé* de Barbier.

III

(a-) O-OXY-M-TOLUYLALDÉHYDE

Formules { Équiv. . . $C^{16}H^{8}O^{4}$
{ m. . . $C^{8}H^{8}O^{2} = CH^{3}.C^{6}H^{3}(OH).CHO.$
[CHO : OH : CH^{3} = 1 : 2 : 5]

Syn. : *para-homosalicylaldéhyde, — Aldéhyde parahomosalicylique.*

Cet isomère a été obtenu par Tiemann et Schotten, comme il a été dit ci-dessus, au moyen du p-crésol, du chloroforme et d'une lessive de soude.

Il cristallise en lamelles hexagonales, brillantes, nacrées, fusible à 56°, bouillant à 207-208°.

Il donne avec le perchlorure de fer une coloration bleue.

Chauffé avec de la potasse, il se transforme dans l'acide oxytoluique correspondant.

Dérivés de l'adéhyde para-homosalicylique.

Le bon rendement de cet aldéhyde, la facilité avec laquelle on le purifie et son aptitude à entrer en réaction ont engagé Schotten à étudier quelques-uns de ses dérivés.

Para-homosaligénine.

Formules { Équiv. . . $C^{16}H^{10}O^{4}$
{ Atom. . . $C^{8}H^{10}O^{2} = CH^{3}.C^{6}H^{3}(OH).CH^{2}OH.$

Syn. : *Alcool para-homosalicylique.*

On l'obtient en traitant l'aldéhyde, arrosé d'un peu d'eau, par l'amalgame de sodium, ajouté peu à peu. Au bout de quelques jours, alors que la solution, d'abord colorée en jaune, est devenue incolore, on neutralise avec précaution avec de l'acide sulfurique très étendu, on filtre, on enlève le produit de la réaction au moyen de l'éther; on évapore celui-ci et on fait cristalliser le résidu dans l'eau bouillante.

Il se présente en lamelles hexagonales, brillantes, incolores, très solubles dans l'eau bouillante, l'alcool et l'éther; il se dissout dans 15 fois son poids d'eau froide, et son soluté se colore en rouge brun par l'acide sulfurique, en bleu foncé pale chlorure ferrique.

Il fond à 105° et se sublime en partie sans décomposition.

Les alcalis l'altèrent et le transforment en un corps résineux, amorphe, insoluble dans l'eau, peu soluble dans l'alcool, sans doute un homologue de la salirétine.

Aldéhyde méthyl-p-homosalicylique.

Formules { Équiv. . . $C^{18}H^{10}O^{4} = C^{2}H^{2}(C^{16}H^{8}O^{4}).$
{ Atom. . . $C^{9}H^{10}O^{2} = CH^{3}O.C^{6}H^{3}(CH^{3}).CHO.$

On fait bouillir 11 grammes d'aldéhyde avec 5 grammes de potasse et 11gr,5 d'iodure de méthyle, en présence de l'esprit de bois. Après cinq heures, on précipite par l'eau, on lave à la soude le produit huileux qui se sépare, pour enlever l'aldéhyde non attaqué, puis on procède à la distillation.

Ce dérivé méthylé est un liquide incolore, doué d'une faible odeur créosotée, bouillant à 254°. Il ne produit de réaction ni avec la soude ni avec le chlorure ferrique.

Aldéhyde acéto-p-homosalicylique.

Formules { Équiv. . . $C^{20}H^{10}O^{6} = C^{16}H^{6}O^{2}5H(C^{4})$
{ Atom. . . $C^{10}H^{10}O^{3} = C^{2}H^{3}O^{2}.C^{6}H^{3}(CH^{3}).CHO$

On prépare le sel potassique de l'aldéhyde homosalicylique en dissolvant celui-ci dans une quantité calculée de potasse et en évaporant à sec ; on délaye le résidu dans l'éther et on y ajoute une quantité calculée d'anhydride acétique. Le dérivé acétique formé se dissout dans l'éther, qui l'abandonne à l'évaporation en faisceaux aiguillés.

Il cristallise dans l'alcool faible et bouillant en longues aiguilles soyeuses, fusibles à 59°, saponifiables par les lessives alcalines et même par l'eau bouillante.

Il forme une combinaison peu soluble avec le bisulfite de soude.

Il jouit aussi de la propriété de s'unir à une molécule d'anhydride acétique ; mais cette combinaison ne présente plus les caractères des aldéhydes. Elle cristallise dans l'alcool bouillant en aiguilles limpides, incolores, fusibles à 94°-97°. Elle a pour formule : $C^{20}H^{10}O^{6}(C^{8}H^{6}O^{6})$.

Aldéhyde o-nitro-p-homosalicylique.

Formules { Équiv. . . $C^{16}H^{7}AzO^{8} = C^{18}H^{7}(AzO^{4})O^{4}$
{ Atom. . . $C^{8}H^{7}AzO^{4} = OH.C^{6}H^{2}(AzO^{2})(CH^{3}).CHO.$

[CHO : OH : AzO^{2} : CH^{3} = 1 : 2 : 3 : 5]

On l'obtient en traitant l'aldéhyde par un peu d'acide nitrique concentré, soit directement, soit après dissolution dans l'acide sulfurique. Dans ce dernier cas, il se dépose des cristaux en fines aiguilles jaunes.

Il cristallise en aiguilles fusibles à 141°, sublimables, peu solubles dans l'eau bouillante. Sa solution potassique jaune donne avec l'azotate d'argent un précipité rouge. Il se combine au bisulfite de soude.

IV

p-oxy-m-toluylaldéhyde.

Formules { Équiv. . . . . $C^{16}H^{8}O^{4}$
{ Atom. . . . . $C^{8}H^{8}O^{2}$

[$CHO : CH^{3} : OH = 1:3:4$].

Syn. : *o-homo-p oxybenzaldéhyde.*

Ce corps a été obtenu par Tiemann et Schotten en attaquant l'ortho-crésol par le chloroforme et la lessive de soude.

Il cristallise en longs prismes, fusibles à 115°, donnant avec le perchlorure de fer une coloration violette.

L'*acétate*, $C^{20}H^{10}O^{6}$, en atomes

$$C^{10}H^{10}O^{3} = C^{2}H^{3}O^{2}.C^{6}H^{3}(CH^{3}).CHO,$$

a été obtenu par Staats au moyen de l'anhydride acétique et du sel sodique $C^{16}H^{7}NaO^{4}$. C'est l'*aldéhyde oxybenzoïque acétylé solide* de Barbier.

Il cristallise dans l'alcool en aiguilles fusibles à 39°-40°, bouillant à 270°. Il se combine aux bisulfites alcalins.

Le *dérivé nitré, nitrooxytoluylaldéhyde*, $C^{16}H^{7}(AzO^{4})O^{4}$, en atomes

$$C^{8}H^{7}AzO^{4} = OH.C^{6}H^{2}(AzO^{2})(CH^{3}).CHO,$$

s'obtient comme le précédent.

Il cristallise en fines aiguilles d'un blanc jaunâtre, sublimables. Son point de fusion est situé vers 252°. Il est peu soluble dans l'eau bouillante.

Le *sel potassique*, $C^{16}H^{6}K(AzO^{4})O^{4}$, cristallise par évaporation de sa solution en aiguilles déliées.

V

o-oxy-p-toluylaldéhyde.

Formules { Équiv. . . . . $C^{16}H^{8}O^{4}$
Atom. . . . . $C^{8}H^{8}O^{2}$

[CHO:OH:CH^{3} = 1:2:4].

Syn. : *m-homosalicylaldéhyde*.

Ce cinquième isomère des aldéhydes oxytoluyliques prend naissance en même temps que le p-oxy-o-toluylaldéhyde, lorsqu'on attaque le m-crésol par le chloroforme et la lessive de soude. (Tiemann et Schotten.)

Il cristallise en aiguilles fusibles à 54°, bouillant à 222-225°. Il donne avec le perchlorure de fer une coloration violette.

La potasse caustique le transforme en acide o-oxy-p-toluylique. Il se comporte au point de vue de sa solubilité, vis-à-vis de l'ammoniaque, comme les (a ou v-) o-oxy-mt-oluylaldéhydes.

ALDÉHYDES

$C^{14}H^6O^6$

I

(A-)O-DIOXYBENZALDÉHYDE.

Formules { Équiv. . . $C^{14}H^6O^6 = C^{14}H^2(H^2O^2)(H^2O^2)(O^2-)$
{ Atom. . . $C^7H^6O^3 = (OH)^2.C^6H^3.CHO.$

[CHO : OH : OH = 1 : 3 : 4]

Syn. : *Aldéhyde protocatéchique, — Aldéhyde dioxybenzylique.*

L'aldéhyde protocatéchique est un aldéhyde-diphénol qui a été découvert par Fittig et Remsen en 1871.

Il se forme dans plusieurs circonstances :

1° Dans la réaction du chloroforme sur une solution alcaline de pyrocatéchine (Tiemann et Reimer) :

$$C^{12}H^6O^4 + C^2HCl^3 + 3KHO^2 = 3KCl + 2H^2O^2 + C^{14}H^6O^6,$$

réaction identique à celle qui sert à transformer le phénol en aldéhydes salicylique et paroxybenzoïque.

2° En chauffant avec de l'acide chlorhydrique dilué le pipéronal, à une température de 200° (Ira Remsen et Fittig) :

$$C^{16}H^6O^6 = C^2 + C^{14}H^6O^6;$$

en atomes,

$$CH^2.O^2.C^6H^3.CHO = (OH)^2.C^6H^3.CHO + C.$$

3° Dans l'attaque par l'eau, à 100°, du dichloropipéronal, $C^{16}H^4Cl^2O^6$ (Fittig et Remsen) :

$$C^{16}H^4Cl^2O^6 + 2H^2O^2 = C^2O^4 + 2HCl + C^{14}H^6O^6.$$

4° Lorsqu'on chauffe l'*aldéhyde vanillique* avec de l'acide chlorhydrique étendu (Tiemann) :

$$C^{16}H^8O^6 + HCl = C^2H^3Cl + C^{14}H^6O^6.$$

5° Il se forme encore, mais accompagné d'autres produits, lorsqu'on fond la leucotine avec la potasse caustique. (Jobst, Hessé.)

Pour le préparer au moyen de la pyrocatéchine, Tiemann et Koppe font bouillir cette dernière pendant 5 à 6 heures, avec 600 p. de lessive de soude à 60 pour 100 et 100 p. de chloroforme. On sature ensuite par l'acide chlorhydrique, on agite avec l'éther et on additionne le soluté de bisulfite de soude. Il ne reste plus qu'à décomposer la combinaison formée par un acide pour mettre l'aldéhyde en liberté.

L'aldéhyde protocatéchique est en cristaux aplatis, brillants, fondant à 150°, mais en s'altérant. Il est très soluble dans l'eau, l'alcool et l'éther, moins facilement dans le toluène, surtout à froid. La solution aqueuse se colore en gris par le perchlorure de fer, coloration qui vire au violet, puis au rouge, sous l'influence de la soude.

Il réduit la solution d'argent ammoniacal, avec formation d'un miroir.

Fondu avec la potasse caustique, il se transforme en acide protocatéchique, c'est-à-dire dans l'acide diphénol correspondant :

$$C^{14}H^2(H^2O^2)(H^2O^2)(O^2) + O^2 = C^{14}H^2(H^2O^2)(H^2O^2)(O^4).$$

Ses dérivés les plus importants sont la *vanilline*, qui est son éther méthylique, et l'*aldéhyde pipéronylique*, qui ne paraît être autre chose que l'aldéhyde méthylène-protocatéchique. Ces deux corps, ainsi que leurs dérivés, seront étudiés dans le chapitre suivant.

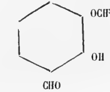
II

(V-)O-DIOXYBENZALDÉHYDE.

Formules { Équiv. . . $C^{14}H^6O^6$
{ Atom. . . $C^7H^6O^3$[CHO : OH : OH = 1 : 2 : 3].

Tiemann et Koppe ont préparé son éther méthylique, *aldéhyde-β* ou *m-méthoxysalicylique*, $C^2H^2(C^{14}H^6O^6)$, en atomes

$$C^8H^8O^3 = CH^3O.C^6H^3(OH).CHO[CHO : OH : OCH^3 = 1 : 2 : 3].$$



L'action du chloroforme sur le gaïacol, en présence des alcalis, donne naissance à cet aldéhyde-éther et en même temps à de la vanilline.

Pour effectuer la réaction, il est nécessaire que la lessive alcaline ne soit pas trop concentrée. A cet effet, on fait bouillir, avec 40 grammes de chloroforme, 5 grammes de gaïacol (méthylprotocatéchine), avec 600 grammes d'eau et 36 gr. de soude caustique. Après 6 heures d'action, on isole les corps aldéhyques formés avec le bisulfite de soude ; le mélange est ensuite séparé par distillation dans la vapeur d'eau surchauffée sous une pression de 1 1/2 à 2 atmosphères : le dérivé salicylique passe dans le récipient, tandis que la vanilline, son isomère, reste dans la cornue.

Le dérivé β, qui est à la fois un aldéhyde, un phénol et un éther, isolé au moyen de l'éther du liquide distillé, est sous forme d'un corps huileux, à peine soluble dans l'eau, distillant sans décomposition à 264°-266°, dans un courant d'acide carbonique. Son odeur rappelle celle de l'aldéhyde salicylique. Comme tous les dérivés de ce dernier, il est coloré en jaune par les alcalis et il colore la peau de la même manière. Sa solution alcoolique verdit par le perchlorure de fer, mais cette teinte est détruite par l'ammoniaque.

La *combinaison potassique* cristallise dans l'alcool en aiguilles jaunes.

La *combinaison ammoniacale* est un précipité jaune, insoluble dans l'alcool.

L'élimination du groupe méthylique doit conduire à l'aldéhyde (v-)o-dioxybenzylique, le 6e prévu par la théorie et isomérique avec les cinq déjà connus.

III

(v-)m-DIOXYBENZALDÉHYDE.

Formules { Équiv. . . $C^{14}H^6O^6$
Atom. . . $C^7H^6O^3$[CHO : OH : OH = 1 : 2 : 6].

OH

OH

CHO

Syn. : *Résorcylaldéhyde.*

Le chloroforme réagit sur la résorcine, en présence des alcalis, pour engendrer des dérivés aldéhydiques.

Lorsqu'on ajoute peu à peu 80 p. de chloroforme à 5 grammes de résorcine dissoute dans 80 grammes de soude caustique et 500 à 600 grammes d'eau, la réaction se manifeste déjà à froid par l'apparition d'une couleur rouge. On chauffe doucement dans un appareil à reflux, jusqu'à destruction complète du chloroforme, c'est-à dire jusqu'à ce que la température des vapeurs dépasse 62°. On sursature

alors par de l'acide sulfurique étendu et on distille dans un courant de vapeur d'eau pour enlever le *résorcène-dialdéhyde*, $C^{16}H^{6}O^{8}$, qui prend naissance dans la réaction. Le résidu renferme une matière colorante amorphe, qu'on sépare par le filtre, après refroidissement. On agite la liqueur filtrée avec de l'éther et on évapore : il reste un produit huileux, cristallisable, contenant de la résorcine.

Pour effectuer la séparation, on peut recourir à l'emploi du bisulfite de sodium ; mais il est préférable de traiter le mélange par la benzine bouillante, qui abandonne l'aldéhyde par le refroidissement, la résorcine, très soluble, restant dans les eaux mères.

L'aldéhyde résorcylique cristallise en aiguilles jaunes, fusibles à 134°-135°. Il est soluble dans l'eau, l'alcool, l'éther, le chloroforme, l'acide acétique; sa solution aqueuse est colorée en rouge brun par le perchlorure de fer. Il se combine au bisulfite de sodium pour former une combinaison très soluble.

Il est très instable, car il se transforme lentement à l'air humide en une poudre amorphe, insoluble dans l'éther. Les agents oxydants le convertissent en une matière colorante rouge.

Il est décomposé par les acides et les alcalis. La potasse fondante le dédouble en résorcine et acide carbonique.

La résorcine fournit environ 4 à 5 pour 100 de résorcine-aldéhyde et 25 pour 100 de résorcylaldéhyde.

Lorsqu'on emploie le chloroforme et la soude dans les proportions indiquées par l'équation suivante :

$$C^{12}H^{6}O^{4} + 5\ NaHO^{2} + C^{2}HCl^{3} = 3NaCl + 4H^{2}O^{2} + C^{14}H^{4}Na^{2}O^{6},$$

on n'obtient que 7 à 8 pour 100 d'aldéhyde et très peu de dialdéhyde. C'est la matière colorante rouge, signalée plus haut, qui se forme de préférence, matière qui paraît être un mélange de plusieurs produits.

Les tentatives faites pour transformer l'aldéhyde résorcylique en acide correspondant n'ont pas réussi, alors que cette transformation s'effectue aisément sur le dérivé diéthylique.

L'*éther diméthylique*, $C^{18}H^{10}O^{6}$, en atomes

$$C^{9}H^{10}O^{3} = (CH^{3}O)^{2}.C^{6}H^{3}.CHO,$$

a été préparé par Tiemann et Parrisius en traitant l'aldéhyde résorcylique ou l'o-méthoxyl-p-oxybenzaldéhyque par la potasse et l'iodure de méthyle.

Il cristallise dans l'alcool en aiguilles fondant à 68-69°, insolubles dans l'eau, solubles dans l'alcool, l'éther, la benzine, la ligroïne.

L'*éther diéthylique*, $C^{22}H^{14}O^{6}$, en atomes

$$C^{11}H^{14}O^{3} = (C^{2}H^{5}O)^{2}.C^{6}H^{3}.CHO,$$

se prépare de la même manière, au moyen de la potasse et de l'iodure d'éthyle dissous dans l'alcool absolu. On chauffe 1 molécule d'aldéhyde avec 2 molécules de potasse et 2 molécules d'iodure, et on enlève le produit de la réaction au moyen de l'éther.

Il cristallise dans l'alcool faible en lamelles nacrées, fusibles à 71-72°, solubles dans l'alcool et dans l'éther, peu solubles dans l'eau bouillante.

La solution alcaline, privée de ce dérivé diéthylé, est-elle sursaturée par un acide, elle laisse déposer une matière résineuse et cède à l'éther, après filtration, un corps oléagineux, sans doute l'éther monoéthylique.

Lorsqu'on chauffe une partie d'éther diéthylique, délayé dans l'eau chaude, avec 2 p. de permanganate de potassium, en solution au $\frac{1}{100}$, on obtient après filtration, saturation par un acide et concentration, de petites aiguilles fondant à 90° et représentant l'*acide diéthylrésorcylique*, $C^{22}H^{14}O^{8}$, en atomes

$$C^{11}H^{14}O^{4} = (OC^{2}H^{5})^{2}.C^{6}H^{3}.CO^{2}H.$$

On a vu précédemment que les aldéhydes aromatiques, traités par un mélange d'anhydride acétique et d'acétate de sodium, fournissent des produits de condensation, et qu'il en est de même des oxyaldéhydes; l'aldéhyde salicylique, par exemple, engendre l'acide acéto-orthocoumarique. L'aldéhyde résorcylique a été soumis à la même réaction.

Lorsqu'on le fait bouillir pendant 4 ou 5 heures avec son poids d'acétate de sodium et 4 à 5 p. d'anhydride acétique, on obtient par le refroidissement une masse brune, qu'on traite par l'eau et le carbonate de sodium pour neutraliser l'acide acétique. Il reste une masse résineuse qui abandonne à l'eau bouillante de grands prismes jaunes, fusibles à 140°, volatils, solubles dans l'alcool et dans l'éther, peu solubles dans l'eau, à laquelle ils communiquent une fluorescence bleue.

Ce corps, qui a pour formule brute $C^{22}H^{8}O^{8}$, est l'*acétoxycoumarine;* car, lorsqu'on le chauffe avec une solution très étendue de potasse, il perd de l'acide acétique et se transforme en β-*ombelliférone* ou *oxycoumarine*.

IV

(a-) M-DIOXYBENZALDÉHYDE.

Formules { Équiv. . . . . . $C^{14}H^{6}O^{6}$.
Atom. . . . . . $C^{7}H^{6}O^{3} = [CHO : OH : OH = 1 : 2 : 4]$

Tiemann et Parrisius ont préparé le dérivé orthométhylé ou o-méthoxyl-p-oxybenzaldéhyde, qui prend naissance en même temps que l'aldéhyde p-méthoxysalicylique et les deux isomères méthyliques de l'aldéhyde résorcylique.

OH

OCH³

CHO

On chauffe 5 p. du dérivé méthylique de la résorcine avec 500 p. d'eau, 80 p. de soude caustique et 80 p. de chloroforme, le tout étant maintenu en ébullition pendant cinq heures environ. On acidule avec de l'acide sulfurique, on agite avec de l'éther et on traite la solution éthérée par le bisulfite de sodium. On décompose la combinaison par l'acide sulfurique étendu, on reprend par l'éther et on distille avec de l'eau, le résidu étant constitué par le corps cherché, qui est ensuite purifié par cristallisation.

Ce corps, qui est à la fois aldéhyde, éther et phénol, cristallise en aiguilles brillantes, fusibles à 153°, peu solubles dans l'eau froide, la ligroïne et la benzine, très solubles dans l'alcool et dans l'éther, le chloroforme. La solution aqueuse, insensible à l'action des alcalis, est colorée en violet par le perchlorure de fer ; elle réduit à chaud la liqueur de Fehling, donne avec l'acétate de plomb et l'acétate d'argent ammoniacal des précipités cristallins.

Le *dérivé argentique* est très stable, car il ne noircit pas lorsqu'on le fait bouillir avec de l'eau.

Le *dérivé acétique*, $C^{20}H^{10}O^{8} = C^{16}H^{6}O^{4}(C^{4}H^{4}O^{4})$, en atomes

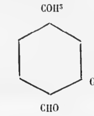
$$C^{10}H^{10}O^{4} = (C^{2}H^{3}O^{2}).C^{6}H^{3}(OCH^{3}).CHO,$$

s'obtient en traitant la combinaison potassique, $C^{16}H^{7}KO^{6}$, par l'anhydride acétique.

Il cristallise en aiguilles fusibles à 86°, insolubles dans l'eau, solubles dans l'alcool, l'éther, le chloroforme, la benzine. Il peut s'unir à une molécule d'anhydride acétique pour engendrer un produit d'addition.

L'éther p-méthylique (p-méthoxysalicylaldéhyde), $C^{16}H^{8}O^{6}$, en atomes

$$CH^{3}O.C^{6}H^{3}(OH).CHO\ [CHO : OH : OCH^{3} = 1 : 2 : 4]$$



s'obtient en traitant l'aldéhyde résorcylique par des quantités équimoléculaires de potasse et d'iodure de méthyle.

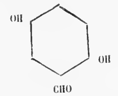
Il cristallise en lamelles très volatiles, fusibles à 62-63°, douées d'une odeur agréable, aromatique. Il est insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool, l'éther, la benzine, la ligroïne. Sa solution alcoolique se colore en rouge par le perchlorure de fer. Il se dissout dans les alcalis avec une couleur jaune foncé.

Sa combinaison argentique noircit sous l'influence de la chaleur.

V

PARA-DIOXYBENZALDÉHYDE

Formules { Équiv. . . . . . $C^{14}H^6O^6$
{ Atom. . . . . . $C^7H^6O^3$ [CHO : OH : OH = 1 : 2 : 5].



Syn. : *Aldéhyde gentisique.*

La résorcine conduit à trois acides dioxybenzoïques isomériques, mais la théorie n'en indique qu'un seul pour l'hydroquinon, qui est l'*acide gentisique*, acide oxysalicylique de Lautmann, étudié par Liechti, Demole, Rakowski et Lippert, sous le nom d'*acide hydroquinon-carbonique*. Hlasiwetz et Habermann ont établi l'identité de cet acide avec l'acide gentisique, retiré de la gentisine.

L'aldéhyde correspondant a été préparé par Tiemann et Muller en faisant bouillir pendant sept à huit heures 10 grammes d'hydroquinon avec 100 grammes de chloroforme et 550 grammes d'une lessive de soude à 18 pour 100. On neutralise par l'acide sulfurique, on agite la liqueur filtrée avec de l'éther, puis la solution éthérée avec du bisulfite de sodium, qui s'empare de l'aldéhyde. On remet celle-ci en liberté et on la purifie par cristallisation dans l'éther. On répète au besoin une seconde fois ce traitement, et on achève la purification par une dernière cristallisation dans la benzine.

L'aldéhyde gentisique est en aiguilles aplaties, jaunes, brillantes, fusibles à 99°. Il est soluble dans l'eau, l'alcool, l'éther, la benzine, le chloroforme, moins facilement dans la ligroïne. Sa solution aqueuse est colorée en jaune rougeâtre par les alcalis, couleur qui vire au brun au contact de l'air; avec le perchlorure de fer, elle donne une coloration fugitive d'un bleu vert.

Fondu avec 10 fois son poids de potasse caustique, il se transforme en *acide gentisique*, corps qui cristallise en aiguilles blanches, fusibles à 196-197°, dédoublables à la distillation en acide carbonique et en hydroquinon.

Dérivés de l'aldéhyde gentisique.

Anilide gentisique.

Formules { Équiv. . . . . . $C^{26}H^{11}AzO^4 = C^{14}H^6O^4(C^{12}H^7Az)$.
Atom. . . . . . $C^{13}H^{11}AzO^2 = (OH)^2.C^6H^3.CH.Az(C^6H^5)$.

On le prépare en mélangeant des dissolutions alcooliques d'aldéhyde gentisique et d'aniline.

Il cristallise en aiguilles rouges, à peine solubles dans l'eau; sa solution aqueuse donne avec le perchlorure de fer une couleur verte, qui disparaît rapidement. (Tiemann et Muller.)

Aldéhyde m-méthylgentisique.

Formules { Équiv. . . . . . $C^{16}H^8O^6$.
Atom. . . . . . $C^8H^8O^3 = CH^3O.C^6H^3(OH).CHO$.

Syn. : *Aldéhyde m-méthoxylsalicylique.*

On fait bouillir 7,5 grammes de méthylhydroquinon avec 75 grammes de chloroforme et 750^{cc} de lessive de soude à 18 pour 100. (Tiemann et Muller.)

C'est un liquide jaune, huileux, aromatique, solidifiable dans un mélange réfrigérant en une masse fusible à 4°. Il distille sans décomposition, à 274°, dans un courant d'acide carbonique. Il est très peu soluble dans l'alcool et dans l'éther, ses solutions fournissent par le perchlorure de fer, une coloration verte très stable; il se dissout dans les alcalis avec une coloration jaune intense et colore la peau de la même manière.

Chauffé sous pression, vers 150°, avec de l'acide chlorhydrique, il se dédouble en éther méthylchlorhydrique et aldéhyde gentisique :

$$C^{16}H^8O^6 + HCl = C^2H^3Cl + C^{14}H^6O^6.$$

Il est accompagné, dans sa préparation, d'une petite quantité d'un autre composé aldéhydique, non distillable avec la vapeur d'eau, cristallisable dans la benzine en aiguilles jaunes, fusibles à 59°.

L'*anilide* $C^{28}H^{15}AzO^4 = C^{16}H^6O^4(C^{12}H^7Az)$, en atomes

$$C^{14}H^{13}AzO^2 = CH^3O.C^6H^3(OH).CH.Az(C^6H^5),$$

se prépare en chauffant dans l'alcool 1 p. d'aldéhyde m-méthoxysalicylique avec 0,62 d'aniline.

Ce dérivé cristallise dans l'alcool faible en aiguilles rouges, fusibles à 59°.

Aldéhyde diméthylgentisique.

Formules { Équiv. . . . . . $C^{18}H^{10}O^{6}$.
Atom. . . . . . $C^{9}H^{10}O^{3} = (CH^{3}O)^{2}.C^{6}H^{3}.CHO$.

On le prépare en traitant l'aldéhyde monométhylé ci-dessus par de l'iodure de méthyle, en présence du méthylate de sodium et de l'esprit de bois.

A cet effet, on dissout 0.8 de sodium dans de l'esprit de bois tenant en dissolution l'aldéhyde m-méthoxysalicylique ; on ajoute 5 p. d'iodure de méthyle et on porte le mélange à l'ébullition. A la distillation, il passe d'abord de l'alcool méthylique ; on ajoute ensuite de l'eau et l'on entraîne le résidu dans la vapeur d'eau.

Il cristallise dans l'eau bouillante en fines aiguilles blanches, fusibles à 51°, distillables à l'abri de l'air vers 270°. Il est peu soluble dans l'eau froide, facilement dans l'alcool et dans l'éther ; ses solutés ne sont pas influencés par le perchlorure de fer. L'acide sulfurique le colore en rouge orange.

Le permanganate le convertit en *acide diméthylgentisique*, $C^{18}H^{10}O^{8}$, corps qui cristallise dans l'eau bouillante en aiguilles soyeuses, fusibles à 76°, monobasiques.

Aldéhyde acéto-m-méthoxysalicylique.

Formules { Équiv. . . . . $C^{20}H^{10}O^{8} = (C^{16}H^{6}O^{4}(C^{4}H^{4}O^{4}))$.
Atom. . . . . . $C^{10}H^{10}O^{4} = CH^{3}O.C^{6}H^{3}(C^{2}H^{3}O^{2}).CHO$.
[CHO : $C^{2}H^{3}O^{2}$: $OCH^{3} = 1 : 2 : 5$]

Il se prépare en faisant digérer la combinaison sodique de l'aldéhyde m-méthoxylsalicylique avec une solution éthérée d'anhydride acétique. On agite avec de l'eau, on évapore la solution éthérée, et on distille le résidu dans un courant de vapeur d'eau, qui n'entraîne que l'aldéhyde monoéthylé. Le dérivé acétylé qui reste est purifié par cristallisation dans l'alcool faible, d'où il se dépose en aiguilles déliées fusibles à 63°.

Lorsqu'on fait bouillir pendant longtemps le corps précédent ou l'aldéhyde lui-même avec un grand excès d'anhydride acétique, puis qu'on traite par l'eau pour détruire cet excès, on obtient l'*acétate du dérivé acétylé*, $C^{28}H^{16}O^{14}$, en atomes

$$C^{14}H^{16}O^{7} = CH^{3}O.C^{6}H^{3}(C^{2}H^{3}O^{2}).CH(C^{2}H^{3}O)^{2},$$

composé qu'on enlève par l'éther et qui reste, après l'évaporation du dissolvant, sous forme d'une huile cristallisable, fusible à 68-69°, insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool, l'éther, le chloroforme et la benzine, colorable en rouge orangé par l'acide sulfurique.

Lorsque, dans l'opération précédente, on fait intervenir l'acétate de sodium, il se forme de la *m-méthoxycoumarine*, corps cristallisable en lamelles incolores,

fusibles à 105°, solubles dans l'alcool et dans l'éther, mais non dans l'eau froide. Ce corps est isomérique avec la méthylombelliférone, qui représente le para-dérivé.

Enfin, l'aldéhyde acétylé, oxydé par le permanganate, se change en acide acéto-m-méthoxysalicique, $C^{20}H^{10}O^{10}$, acide qui cristallise dans l'eau bouillante en longues aiguilles fusibles à 142°, dont le soluté est coloré en bleu par le perchlorure de fer. (Tiemann et Muller.)

Aldéhyde éthyl-p-oxysalicylique

Formules { Équiv. . . $C^{18}H^{10}O^6$
{ Atom. . . $C^9H^{10}O^3 = OC^2H^5.C^6H^3(OH).CHO$
[CHO : OH : OC^2H^5 = 1 : 2 : 5].

Il se prépare en faisant réagir le chloroforme, en présence de la soude, sur l'éther éthylique de l'hydroquinon (p-oxyphénétol) :

$$C^{16}H^{10}O^4 + C^2O^2 = C^{18}H^{10}O^6.$$

On ajoute peu à peu 15 gr. de chloroforme dans une solution de 14 gr. d'éther hydroquinonique, 20 gr. de soude et 50 gr. d'eau, et l'on chauffe jusqu'à 60°. Le produit de la réaction, distillé avec de l'acide sulfurique étendu, passe sous forme d'un liquide huileux, qui cristallise dans le récipient. On le purifie en l'unissant au bisulfite de soude et en distillant le produit cristallisé avec de l'acide sulfurique étendu. (Hantzsh.)

Il cristallise en prismes jaunes, fondant à 51°,5, bouillant vers 250°, solubles dans l'alcool, l'éther, le chloroforme. Ses solutés donnent avec le perchlorure de fer une solution violette.

Il n'est pas attaqué par les hydracides, même à la température de 200°.

Fondu avec la potasse caustique, il fournit de l'acide p-oxysalicylique, fusible à 196°.

Avec l'amalgame de sodium, il se transforme en *éthyloxysaligénine*.

Les sels alcalins sont jaunes et sa combinaison avec le bisulfite de sodium, $C^{18}H^{10}O^6.S^2HNaO^6$, est cristallisable.

Le *dérivé acétique, aldéhyde acéto-éthyl-paroxysalicylique*, $C^{22}H^{12}O^8$, en atomes

$$C^{11}H^{12}O^4 = C^2H^5O.C^6H^3(C^2H^3O^2).CHO.$$
[CHO : $C^2H^3O^2$: OC^2H^5 = 1 : 2 : 5].

se forme par l'action prolongée de l'anhydride acétique sur le corps précédent.

En distillant le produit de la réaction dans un courant de vapeur d'eau, il se dépose dans le récipient des aiguilles d'un blanc de neige, fondant à 69°, distillant vers 285°, mais en se décomposant partiellement.

L'acide sulfurique le dédouble en lui enlevant de l'acide acétique, même à la température ordinaire.

Lorsqu'on traite l'aldéhyde monoéthylé par l'amalgame de sodium à 5 pour 100, qu'on acidule ensuite par l'acide chlorhydrique et qu'on épuise par l'éther, on obtient à l'évaporation des tables rhombiques, brunes, que l'on purifie par expres-

sion et par cristallisation dans l'éther. Ce dérivé, qui fond 85° et qui ne peut être distillé, représente l'*éthyl-p-oxysaligénine* $C^{18}H^{12}O^6$, en atomes

$$C^9H^{12}O^3 = OC^2H^5.C^6H^3(OH).CH^2OH.$$

Ce composé est soluble dans l'alcool et dans l'éther. Les acides se résinifient.

Aldéhyde diéthyl-p-oxysalicylique.

Formules { Équiv. . . $C^{22}H^{14}O^6$
Atom. . . $C^{11}H^{14}O^3 = (C^2H^5O)^2.C^6H^3.CHO.$

Il prend naissance lorsqu'on attaque l'aldéhyde monoéthylé par la potasse et l'iodure d'éthyle. On chauffe pendant quelque temps au réfrigérant ascendant et on précipite par l'eau.

Il cristallise en aiguilles incolores, fusibles à 60°, passant avec la vapeur d'eau et distillables à 280-285°.

Les oxydants, comme l'acide chromique et l'acide nitrique, le détruisent complètement. L'amalgame de sodium est sans action.

L'*aldéhyde nitro-diéthyl-p-oxysalicylique*, $C^{22}H^{13}(AzO^4)O^6$, en atomes

$$C^{11}H^{13}AzO^5 = (OC^2H^5)^2.C^6H^2(AzO^2).CHO,$$

se prépare directement au moyen de l'acide nitrique fumant, en présence de l'acide acétique. On précipite par l'eau et on purifie le précipité par cristallisation dans l'alcool faible. (Hantzsch.)

Il cristallise en aiguilles jaunes, fusibles à 129-130°, non distillables. Il est plus soluble dans l'eau que son générateur.

ALDÉHYDES $C^{16}H^6O^6$.

Voswinckel a préparé des aldéhydes-phénols répondant à cette formule en soumettant à la réaction de Reimer des dérivés monohydroxylés de la benzine, comme les aldéhydes salicylique et paroxybenzoïque.

On fait bouillir pendant 12 heures, au réfrigérant ascendant, 25 p. d'aldéhyde, 150 p. d'eau et le double des quantités de soude et de chloroforme indiquées dans l'équation suivante :

$$C^{14}H^6O^4 + C^2HCl^3 + 4NaHO^2 = 3NaCl + 3H^2O^2 + C^{16}H^5NaO^6.$$

On acidifie le mélange avec de l'acide sulfurique et on distille dans un courant de vapeur d'eau. Il passe d'abord de l'aldéhyde salicylique, qui a échappé à la réaction. Après quelque temps, il se sépare du liquide distillé des cristaux blancs, que la ligroïne permet de scinder en deux corps isomériques, très inégalement solubles dans ce véhicule.

ALDÉHYDE α-OXYISOPHTALIQUE.

Formules { Équiv. . . $C^{16}H^{6}O^{6}$
Atom. . . $C^{8}H^{6}O^{3} = C^{6}H^{3}(OH).CHO.CHO.$
[CH : CHO : CHO = 1 : 2 : 4]

C'est le composé peu soluble dans la ligroïne.

On l'obtient pur en le faisant cristalliser dans l'eau bouillante.

Il est alors sous forme de longues aiguilles, fusibles à 108°, peu solubles dans l'alcool, solubles dans le chloroforme et dans l'éther.

Sa solution aqueuse est colorée en violet pourpre par le perchlorure de fer. Additionnée d'ammoniaque, elle précipite en jaune par l'acétate de plomb, et en vert clair par l'acétate de cuivre.

Fondu avec la potasse caustique, il se transforme en acide α-oxyisophtalique.

ALDÉHYDE β-OXYISOPHTALIQUE.

Formules { Équiv. . . $C^{16}H^{6}O^{6}$
Atom. . . $C^{8}H^{6}O^{3} = C^{6}H^{3}(OH).CHO.CHO.$
[OH : CHO : CHO = 1 : 2 : 6]

C'est ce corps qui constitue la partie soluble dans la ligroïne. On le purifie par cristallisation dans l'eau.

Il cristallise en aiguilles radiées, fusibles à 88°. Ses propriétés sont analogues à celles de son isomère α.

Lorsqu'on traite l'aldéhyde paroxybenzoïque par le chloroforme et la soude, comme il a été dit ci-dessus, on n'obtient que l'aldéhyde α-oxyisophtalique.

ALDÉHYDES $C^{16}H^{8}O^{6}$.

I

ALDÉHYDE-M-HOMOSALICYLIQUE.

Formules { Équiv. . . $C^{16}H^{8}O^{6}$
Atom. . . $C^{8}H^{8}O^{3}$ [CHO : OH : OH : CH^{3} = 1 : 2 : 3 : 5].

Le *dérivé méthylique*, $C^{18}H^{10}O^{6}$, en atomes

$$C^{9}H^{10}O^{3} = OCH^{3}.C^{6}H^{2}(OH)(CH^{3}).CHO.$$

a été préparé en faisant réagir le chloroforme sur le créosol, corps qui accompagne le gaïacol et qui dérive de l'acide α-homovanillique. Il constitue l'aldéhyde m-homo-méthoxylsalicylique de Tiemann et Koppe.

Il distille dans la vapeur d'eau sous forme d'un liquide huileux, jaune, qui présente les caractères généraux de l'aldéhyde salicylique. Il bout à 270-275°, et passe sans altération, si on opère à l'abri de l'air ; sa solution alcoolique est colorée en vert par le perchlorure de fer.

Il teint la peau en jaune et fournit avec les alcalis des solutés jaunes.

II

ORCYLALDÉHYDE.

Formules { Équiv. . . $C^{16}H^{8}O^{6}$
{ Atom. . . $C^{8}H^{8}O^{3} = CH^{3}.C^{6}H^{2}(OH)^{2}.CHO$.

Comme on pouvait s'y attendre, la réaction du chloroforme et des alcalis sur l'orcine produit des dérivés aldéhydiques analogues à ceux que fournit la résorcine : l'orcylaldéhyde et deux dérivés à huit équivalents d'oxygène, les α et β orcène-dialdéhydes.

On dissout 5 p. d'orcine et 40 à 50 p. de potasse dans 250 gr. d'eau chaude, on dispose le mélange dans un appareil à reflux, puis on ajoute peu à peu à la solution 20 à 24 p. de chloroforme. La solution, qui se colore de plus en plus, devient finalement d'un rouge foncé, avec une fluorescence verte. On l'acidule et on la soumet aussitôt à la distillation dans un courant de vapeur d'eau; il passe un corps insoluble dans l'eau, cristallisable en aiguilles microscopiques, tandis qu'il reste dans le ballon une résine brune et que la liqueur aqueuse, séparée de cette résine, laisse déposer par refroidissement une poudre cristalline, accompagnée de flocons orangés.

On agite le liquide, en même temps que le dépôt, avec de l'éther; on traite l'extrait éthéré par le bisulfite de sodium, qui se combine à l'un des corps dissous par l'éther; celui ci retient de l'orcine et un corps beaucoup moins fusible, cristallisable en prismes durs, constituant l'orcylaldéhyde.

Pour séparer cet aldéhyde de l'orcine qui l'accompagne, on le dissout dans la benzine, qui laisse de côté une matière colorante, puis on fait cristalliser dans l'eau le résidu benzinique. L'orcine, beaucoup plus soluble, reste dans les eaux mères.

L'orcylaldéhyde cristallise en aiguilles incolores, groupées en faisceaux ou en étoiles, jaunissant rapidement à la lumière.

Il fond à 177-178°, et se concrète de nouveau à 168°. Il est peu soluble dans l'eau froide, soluble dans l'alcool, l'éther, le chloroforme, la benzine et l'eau bouillante. Sa solution aqueuse est colorée en brun par le perchlorure de fer.

Il ne se combine pas aux bisulfites alcalins, ce qui pourrait faire douter de sa nature aldéhydique, mais il s'unit à l'aniline et à l'anhydride acétique, à la manière des aldéhydes aromatiques. (Tiemann et Helkenberg.)

L'orcylaldéhydanilide, $C^{16}H^{6}O^{4}(C^{12}H^{7}Az)$, en atomes

$$C^{14}H^{13}AzO^{2} = (OH)^{2}.C^{6}H^{2}(CH^{3}).CH.Az(C^{6}H^{5}),$$

se forme en ajoutant de l'aniline en léger excès à une solution d'orcylaldéhyde dans l'alcool absolu.

Il cristallise en grands prismes jaunes, solubles dans l'alcool, l'éther, le chloroforme, à peine solubles dans l'eau. Il fond à 125-126°.

Sous l'influence des acides étendus bouillants, il reproduit ses générateurs.

L'homacétoxycoumarine s'obtient en faisant bouillir pendant cinq heures l'orcylaldéhyde avec son poids d'acétate de sodium et cinq fois son poids d'anhydride acétique. Par une affusion d'eau, on voit le produit se précipiter sous forme d'une huile qui cristallise au bout de quelque temps. Après purification et cristallisation, il est en aiguilles groupées en faisceaux, fondant à 126°, solubles dans l'alcool et dans l'éther, mais fort peu à peu dans l'eau. La solution aqueuse acquiert une forte fluorescence bleue par l'addition de la potasse, caractère qu'elle partage avec l'acétoxycoumarine dérivée de l'aldéhyde résorcylique.

ALDÉHYDES $C^{2n}H^{2n-10}O^{8}$

I

RÉSORCYLDIALDÉHYDE.

Formules { Équiv. . . $C^{16}H^{6}O^{8}$
{ Atom. . . $C^{8}H^{6}O^{4} = (OH)^{2}.C^{6}H^{2}(CHO^{2})^{2}$.

Il prend naissance en même temps que l'aldéhyde résorcylique, lorsqu'on attaque la résorcine par le chloroforme et la lessive de soude :

$$C^{12}H^{6}O^{4} + 2C^{2}HCl^{3} + 6NaHO^{2} = 6NaCl + 4H^{2}O^{2} + C^{16}H^{6}O^{8}.$$

On chauffe, pendant dix minutes environ, 5 gr. de résorcine dissoute dans 500 centilitres d'eau contenant 80 grammes de soude caustique, en présence de 80 grammes de chloroforme. On acidifie avec l'acide sulfurique et on distille immédiatement : le résorcyldialdéhyde passe à la distillation.

Il cristallise en longues aiguilles fusibles à 127°, commençant déjà à se sublimer vers 110°. Il est soluble dans l'alcool, l'éther, la benzine, le chloroforme; il est enlevé à solution éthérée par le bisulfite de soude, sans toutefois se combiner avec ce sel. Il est peu soluble dans l'eau bouillante et son soluté est coloré en rouge brun par le perchlorure de fer, coloration qui disparaît par le carbonate de soude.

Les alcalis le dissolvent avec une couleur jaune, sans l'altérer, même à l'ébullition, car l'acide chlorhydrique le met de nouveau en liberté.

La solution ammoniacale donne avec l'acétate de plomb un précipité blanc; avec le sulfate de cuivre, un précipité vert.

L'acide sulfurique le dissout et le soluté, étendu d'eau, le laisse déposer sans altération.

Fondu avec de l'hydrate de potasse, il se transforme en *acide résorcène-dicarbonique*, $C^{16}H^6O^{12}$, corps qui cristallise en fines aiguilles, se colorant en jaune vers 170° et fondant à 192°, en perdant de l'acide carbonique et en laissant comme résidu de la résorcine :

$$C^{16}H^6O^{12} = 2C^2O^4 + C^{12}H^6O^4.$$

Lorsqu'on ajoute de l'aniline à une solution alcoolique de résoreyldialdéhyde, il se dépose bientôt des aiguilles jaunes, à peu près insolubles dans l'eau, solubles dans l'alcool, fusibles à 199°, constituant une matière colorante.

Lorsqu'on traite le dérivé méthylique de la résorcine par le chloroforme et la soude, il se forme, indépendamment des deux aldéhydes $C^{16}H^8O^6$, deux dérivés méthyliques α et β, ayant pour formule $C^{18}H^8O^8$:

$$C^{14}H^8O^4 + 2C^2O^2 = C^{18}H^8O^8.$$

Le dérivé α cristallise en fines aiguilles, fusibles à 179°, se dissolvant à peine dans la ligroïne et dans l'eau, mais solubles dans l'alcool, l'éther, la benzine, le chloroforme, l'acide acétique. Sa solution aqueuse est colorée en rouge foncé par le perchlorure de fer. Il se dissout dans les alcalis avec une coloration jaune.

Le dérivé β cristallise en aiguilles fines, fusibles à 88-89°, assez solubles dans l'eau bouillante, très solubles dans l'alcool, l'éther, la benzine, le chloroforme, la ligroïne. La solution aqueuse est colorée en jaune par les alcalis, en rouge brun par le perchlorure de fer ; elle donne avec l'acétate de plomb et l'ammoniaque un précipité jaune, avec l'azotate d'argent ammoniacal un précipité blanc. (Tiemann et Parisius.)

II

ORCÈNE-DIALDÉHYDE

Formules { Équiv. . . . $C^{18}H^8O^8$
{ Atom. . . . $C^9H^8O^4 = (OH)^2.C^6H(CH^3)(CHO)^2$.

Dans la réaction du chloroforme sur l'orcine, en présence des alcalis, il se forme non seulement de l'aldéhyde orcylique, mais encore deux aldéhydes isomériques, α et β, répondant à la formule $C^{18}H^8O^8$:

$$C^{14}H^8O^4 + 2C^2HCl^3 + 2H^2O^2 = 6HCl + C^{18}H^8O^8.$$

1°

α-Orcène-dialdéhyde.

L'α-orcène-dialdéhyde, qui distille avec la vapeur d'eau, est soluble dans l'eau bouillante, véhicule qui l'abandonne par le refroidissement en longues aiguilles flexibles, solubles dans l'alcool, l'éther, le chloroforme. Ces aiguilles fondent à 117-118° en une huile qui, après refroidissement, fond de nouveau à 94°.

La solution aqueuse est colorée en rouge brun par le perchlorure de fer. Le sulfite de sodium l'enlève aisément à sa solution éthérée.

L'α-orcène-dialdéhyde-dianilide, $C^{42}H^{18}Az^2O^4$, en atomes

$$C^{21}H^{18}Az^2O^2 = C^7H^4(HO)^2.(C.AzH.C^6H^5),$$

se prépare comme l'anilide de l'aldéhyde orcylique.

C'est une poudre cristalline jaune, fusible à 281°, décomposable par les acides étendus en aniline et α-orcène-dialdéhyde. (Tiemann et Helkenberg.)

2°

β-Orcène-dialdéhyde.

Le β-orcène-dialdéhyde est un produit non volatil avec la vapeur d'eau, susceptible de se combiner au bisulfite de sodium.

On le purifie par cristallisation dans la benzine, puis dans l'alcool faible, qui l'abandonne en longs cristaux jaunâtres, fusibles à 168°. Après une première fusion, il fond de nouveau à 161° et commence à se sublimer au-dessous de cette température.

Il est soluble dans l'alcool, l'éther, le chloroforme, l'eau bouillante ; sa solution aqueuse se colore en rouge brun par le perchlorure de fer.

Il donne avec l'aniline des combinaisons qui n'ont pas été étudiées.

CHAPITRE IV

ALDÉHYDES-ÉTHERS.

Les aldéhydes-éthers comprennent les dérivés des aldéhydes qui précèdent, par substitution de radicaux acides ou alcooliques à l'hydrogène phénolique. Leur nombre est par conséquent considérable. Quelques-uns d'entre eux ont été décrits précédemment.

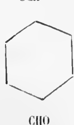
Aux fonctions *aldéhyde* et *éther* peuvent s'adjoindre d'autres fonctions, notamment la fonction *phénolique*. C'est ainsi que la *vanilline* est à la fois aldéhyde, éther et phénol ; que l'*acide aldéhydovanillique* est tout à la fois acide, phénol monoatomique, éther de phénol et aldéhyde, etc. On conçoit dès lors que plusieurs de ces corps complexes, particulièrement ceux qui sont acides, trouvent plus naturellement leur place dans d'autres parties de l'Encyclopédie.

On ne s'occupera dans ce chapitre que de l'aldéhyde anisique, du pipéronal et de la vanilline.

ALDÉHYDE ANISIQUE.

Formules { Équiv. . . . $C^{16}H^{8}O^{4} = C^{14}H^{4}(C^{2}H^{4}O^{2})(O^{2}[—])$
{ Atom. . . . $C^{8}H^{8}O^{2} = CH^{3}O.C^{6}H^{4}.CHO.$

OCH^3



CHO

Syn. : *Hydrure d'anisyle*, — *Anisal*, — *Anisaldéhyde*. — *Aldéhyde méthylparoxybenzoïque*.

Historique. — Formation.

Ce corps, entrevu en 1841 par Cahours, a été étudié par ce chimiste en 1845 sous le nom d'*hydrure d'anisyle*. Il s'obtient en oxydant l'essence d'anis par l'acide azotique étendu :

$$C^{20}H^{12}O^2 + 3O^2 = C^{16}H^8O^4 + C^4H^4O^4.$$

Cannizaro et Bertagnini ont démontré qu'il dérive régulièrement de l'alcool anisique par perte d'hydrogène. C'est un aldéhyde-éther correspondant à l'aldéhyde-phénol paroxybenzoïque :

Alcool-phénol.	$C^{14}H^4(H^2O^2)(H^2O^2)$.
— éther (alcool anisique).	$C^{14}H^4(H^2O^2)(C^2H^4O^2)$.
Aldéhyde-éther (aldéhyde anisique)	$C^{14}H^4(O^2—)(C^2H^4O^2)$.
— phénol (aldéhyde paroxybenzoïque) . . .	$C^{14}H^4(O^2—)(H^2O^2)$.

Il prend naissance dans plusieurs circonstances :

1° Dans l'oxydation de l'anéthol ou de l'alcool anisique, comme il vient d'être dit ;

2° En chauffant un mélange équimoléculaire d'anisate et de formiate de calcium :

$$C^{16}H^7CaO^6 + C^2HCaO^4 = C^2Ca^2O^6 + C^{16}H^8O^4 ;$$

3° En chauffant à l'ébullition le para-oxybenzaldéhyde avec de la potasse, de l'iodure de méthyle et de l'esprit de bois (Tiemann et Herzfeld). On étend d'eau le produit de la réaction et on rectifie la couche huileuse qui se sépare;

4° Lorsqu'on oxyde par le bichromate de potassium et l'acide sulfurique étendu l'acide méthyl-phlorétique (Kœrmer et Corbetta);

5° En attaquant l'essence d'anis par le bisulfite de sodium (Staedeler et Wächter) :

$$C^{20}H^{12}O^2 + H^2O^2 = C^4H^6 + C^{16}H^8O^4.$$

L'aldéhyde anisique ainsi que ses dérivés ont été étudiés dans ces dernières années par plusieurs chimistes, notamment par Bücking, Boesler, Perkin, Rossel, H. Schiff, Samosansdki, Tiemann et Herzfeld.

Préparation.

L'aldéhyde anisique se prépare en partant de l'essence d'anis concrète que l'on oxyde, soit au moyen de l'acide azotique, soit à l'aide d'un mélange de bichromate de potassium et d'acide sulfurique.

Dans le premier cas, Cannizzaro et Bertagnini opèrent de la manière suivante : De l'essence d'anis est maintenant en ébullition pendant une heure environ avec trois fois son poids d'acide nitrique à 14° Baumé. On lave le produit de la réaction, d'abord avec de l'eau, ensuite avec de la potasse étendue pour enlever l'acide ani-

sique, puis on l'agite avec une solution concentrée de bisulfite de sodium, marquant 30° Baumé. Le composé cristallin qui se forme est recueilli sur un filtre, pressé, lavé à l'alcool, jusqu'à ce qu'il soit complètement blanc. On le décompose alors par une solution aqueuse et chaude de carbonate de sodium. L'aldéhyde anisique, qui se sépare sous forme d'une couche huileuse, est ensuite purifié par distillation.

Städeler conseille l'emploi d'une partie d'essence d'anis, 3 p. de bichromate et 4,5 p. d'acide sulfurique étendu de 12 p. d'eau. On distille aussi longtemps que le mélange passe laiteux, en renouvelant l'eau. On débarrasse l'aldéhyde de l'essence qu'elle contient par un traitement au bisulfite de soude.

Rossel verse 1 p. d'essence d'anis dans un mélange froid de 2 p. de bichromate, 3 p. d'acide sulfurique et 8,5 p. d'eau. Il ajoute ensuite au mélange, après agitation, la moitié de son volume d'eau et procède à la distillation. Il rectifie plusieurs fois le produit distillé et agite l'aldéhyde brut avec une solution concentrée de bisulfite de soude. Après 24 heures de repos, les cristaux sont recueillis, pressés, lavés à l'alcool absolu et décomposés par une lessive de soude.

Propriétés.

L'aldéhyde anisique est un liquide pesant dont la densité est égale à 1,09, à la température de 20° (Cahours), à 1,1228, à la température de 18° (Rossel). Son odeur aromatique se rapproche de celle du foin ; sa saveur est brûlante. Sa couleur, qui est ordinairement légèrement ambrée, se fonce avec le temps, par suite d'une absorption lente de l'oxygène de l'air.

Il bout à 253-255° (Cahours), à 247-248°, sous la pression de 0,7535 (Rossel).

L'eau en dissout une faible quantité et en acquiert l'odeur; il se dissout en toutes proportions dans l'alcool et dans l'éther.

La potasse caustique, même en dissolution concentrée, ne le dissout pas ; mais, par une ébullition soutenue, il finit par disparaître entièrement. La potasse alcoolique le transforme en alcool et acide anisiques. Lorsqu'on le laisse tomber sur de l'hydrate de potasse amené à sa température de fusion, on observe un dégagement d'hydrogène, il se forme un sel de potasse soluble et les acides ajoutés à cette dissolution précipitent des flocons blancs d'acide anisique. (Cahours.)

Il se combine à l'ammoniaque, à la manière de l'essence d'amandes amères.

L'acide sulfurique concentré le dissout en le colorant en rouge foncé; l'eau le précipite de cette dissolution.

L'acide nitrique faible le convertit à l'ébullition en acide anisique, tandis que l'acide fumant fournit un dérivé cristallisé.

Chauffé avec de l'acide chlorhydrique étendu, à 190-200°, il dégage du chlorure de méthyle et se change en aldéhyde paroxybenzoïque (Bücking) :

$$C^{16}H^8O^4 + HCl = C^2H^3Cl + C^{14}H^6O^4.$$

Une solution éthérée d'aldéhyde anisique, saturée d'acide cyanhydrique anhydre, puis exposée à une douce chaleur pendant deux heures, renferme un composé qu'on isole en chassant l'éther et l'excès d'acide cyanhydrique par la chaleur.

Il reste un corps huileux, qui ne tarde pas à cristalliser, fusible à 63°, résultant de l'union des deux composants, ayant par conséquent pour formule $C^{16}H^{8}O^{4}.C^{2}AzH$, en atomes

$$OCH^{3}.C^{6}H^{4}.CHOH.CAz.$$

L'acide chlorhydrique, à l'ébullition, convertit ce corps en une résine brune, qui décompose le carbonate de soude, et dont le sel barytique donne à l'analyse des chiffres qui conduisent à la formule du paraméthoxyphénylglycolate de baryum. (Schauffelen.)

Le cyanure de potassium, en présence de l'alcool faible, polymérise l'aldéhyde anisique avec production d'anisoïne, $C^{32}H^{16}O^{8}$. (Rossel.)

Cette polymérisation s'effectue sous l'influence de réactifs fort divers : le perchlorure d'étain (Cahours), le protochlorure d'antimoine, le chlorure de benzoyle (Selmann et Kraut), l'iodure de potassium ioduré, l'acide sulfurique, etc.

Dans tous les cas, on obtient par cristallisation dans l'éther des aiguilles microscopiques, fusibles à 110°, distillant en partie à une température plus élevée, tandis qu'une autre se transforme en une huile isomère. L'anisoïne se dissout en vert clair dans l'acide sulfurique, après avoir passé par une coloration rouge ; à chaud le soluté devient jaune, puis rouge pourpre. La potasse alcoolique donne une dissolution violette, qui disparaît à l'ébullition en présence d'un excès d'alcali. (Rossel.)

En solution alcoolique, l'aldéhyde anisique est attaqué par l'amalgame de sodium avec formation d'*hydranisoïne* et d'*isohydranisoïne*. Avec l'amalgame seul, en l'absence de l'eau, Rossel a obtenu, indépendamment des deux isomères précédents, de l'acide anisique et une petite quantité d'une substance qui cristallise dans l'alcool en longues aiguilles fusibles à 115°.

Avec le zinc et l'étain, en présence de l'acide chlorhydrique, il se forme un produit résineux qui renferme une substance cristalline, incolore, fusible à 215°, en même temps que de l'alcool anisique et un produit résineux, d'une odeur très pénétrante. Le composé cristallin se forme d'après l'équation suivante :

$$2C^{16}H^{8}O^{4} + H^{2} = H^{2}O^{2} + C^{32}H^{16}O^{6}.$$

Le perchlorure de phosphore attaque énergiquement l'aldéhyde anisique ; il se dégage beaucoup de gaz, le mélange s'épaissit et il ne se condense dans le récipient qu'une très faible quantité de produits liquides, tandis qu'il reste dans la cornue une masse solide, noire, analogue à la poix (Cahours). D'après Naquet et Machuca, le produit de la réaction contient de l'oxychlorure de phosphore, en même temps qu'un chlorure organique, non distillable sans décomposition, et susceptible de reproduire son générateur sous l'influence de l'eau.

Lorsqu'on chauffe à 150° un mélange d'aldéhyde anisique et de chlorure d'acétyle, le produit de la réaction est un corps noir, insoluble dans l'eau, l'alcool, l'éther, les lessives alcalines. Rossel, qui appelle ce corgs *anishumine*, lui attribue pour formule $C^{36}H^{14}O^{6}$ et admet qu'il se forme d'après l'équation suivante :

$$2C^{16}H^{8}O^{4} + C^{4}H^{3}ClO^{2} = HCl + 2H^{2}O^{2} = C^{36}H^{14}O^{6}.$$

Enfin, comme la plupart des aldéhydes, l'aldéhyde anisique s'unit aux bisulfites alcalins pour engendrer des combinaisons cristallisées.

Dérivés de l'aldéhyde anisique.

Hydranisoïne et isohydranisoïne.

Formules { Équiv. . . . . $C^{32}H^{18}O^{8}$
Atom. . . . . $C^{16}H^{18}O^{4}$.

Ces deux isomères prennent naissance lorsqu'on traite l'aldéhyde anisique par l'amalgame de sodium, en présence d'un peu d'eau. Ils résultent de la fixation d'une molécule d'hydrogène sur deux molécules d'aldéhyde :

$$2C^{16}H^{8}O^{4} + H^{2} = C^{32}H^{18}O^{8}.$$

Suivant Saytzeff et Samosandsky, l'aldéhyde anisique en solution alcoolique, au contact de l'amalgame, fournit, au bout de quelques jours, une abondante cristallisation, tandis que la solution alcoolique, additionnée d'eau, laisse déposer de nouveaux cristaux plus solubles que les premiers dans l'alcool et dans l'éther.

Ces deux corps ont ensuite été décrits par Rossel, qui les a désignés sous les noms d'*hydranisoïne* ou *anisopinacone* et d'*isohydranisoïne*.

D'après Rossel, lorsqu'on fait agir l'amalgame sur un mélange d'aldéhyde et d'eau, on n'observe pas de dégagement d'hydrogène ; il se dépose bientôt une masse pâteuse, constituant les deux isomères que l'on sépare au moyen de l'éther.

L'hydranisoïne, qui est un corps peu soluble dans l'éther, cristallise dans l'alcool en tables rhomboïdales ou en pyramides peu solubles dans l'alcool froid, à peu près insolubles dans l'eau bouillante.

Elle fond à 168° (Rossel), à 172°, pour se concréter vers 140° (Saytzeff et Samodandsky).

L'acide nitrique la colore en rouge cerise et finit par la transformer en acide anisique.

L'acide sulfurique la colore en violet (S. et S.) ; s'il est très concentré, il la colore en noir, la dissout en formant un liquide bleu qui devient bientôt rouge (R.).

Oxydée par l'acide chromique, elle donne de l'aldéhyde anisique et de l'acide anisique.

Le perchlorure de phosphore la transforme en *chloranisyle*, $C^{16}H^{7}ClO^{4}$ (S.).

L'*hysohydranisine* cristallise dans l'éther en fines aiguilles, et dans l'alcool en petits prismes qui fondent à 125° (S. et S.), à 110° (R.).

Elle est très soluble dans l'alcool et dans l'éther, plus soluble dans l'eau bouillante que son isomère.

A la distillation, elle donne un peu d'acide anisique.

D'ailleurs, elle se comporte vis-à-vis des réactifs comme l'hydranisoïne, dont elle ne diffère que par ses propriétés physiques.

DÉSOXYANISOÏNE.

Formules { Équiv. . . . . $C^{32}H^{16}O^{6}$
{ Atom. . . . . $C^{16}H^{16}O^{3}$.

Ce corps prend naissance lorsqu'on fait bouillir les deux isomères précédents avec de l'acide sulfurique étendu :

$$C^{32}H^{18}O^{8} = H^{2}O^{2} + C^{32}H^{16}O^{6}.$$

La désoxyanisoïne, corps analogue à la désoxybenzoïne de Zinin, se présente sous forme d'aiguilles réunies en faisceaux, très solubles dans l'alcool et dans l'éther ; elle fond à 95° et peut rester longtemps en suspension.

La solution chromique la transforme à chaud en aldéhyde et acide anisique.

Anishydramide.

Formules { Équiv. . . . . $C^{48}H^{24}Az^{2}O^{6}$
{ Atom. . . . . $C^{24}H^{24}Az^{2}O^{3} = (CH^{3}O.C^{6}H^{4}.CH)^{3}Az^{2}$.

Elle résulte de l'union de 3 molécules d'aldéhyde anisique et de 2 molécules d'ammoniaque, avec élimination de 3 molécules d'eau :

$$3C^{16}H^{8}O^{4} + 2AzH^{3} = 3H^{2}O^{2} + C^{48}H^{24}Az^{2}O^{6}.$$

Pour la préparer, Cahours conseille simplement d'abandonner dans un flacon bouché 1 p. d'aldéhyde avec 4 ou 5 fois son volume d'une dissolution aqueuse et saturée d'ammoniaque. Peu à peu il se dépose au fond du liquide huileux des cristaux dont le nombre augmente continuellement, jusqu'à ce que toute l'essence ait disparu, pour faire place à une masse solide et cristalline. On comprime cette dernière dans du papier buvard et on achève la purification par une cristallisation dans l'alcool.

L'anishydramide cristallise en prismes durs, brillants, fusibles à 120°, insolubles dans l'eau, solubles dans l'alcool, surtout à chaud, ainsi que dans l'éther et l'acide chlorhydrique concentré.

Traitée par le sulfhydrate d'ammonium, elle se transforme en une poudre blanche, $C^{16}H^{8}S^{2}O^{2}$, que Cahours a nommée *thianisol* et que Gerhardt appelle *hydrure de sulfoanisyle*. C'est en effet de l'aldéhyde anisique dans lequel la moitié de l'oxygène a été remplacé par du soufre.

L'anishydramide s'unit directement à l'acide cyanhydrique pour engendrer un *diimido-cyanure*, $C^{48}H^{24}Az^{2}O^{6}.2CyH$, auquel Schaüffelen a attribué la formule atomique suivante :

$$OCH^3.C^6H^4.CH < \begin{matrix} CAz \\ AzH \end{matrix}$$

$$OCH^3.C^6H^4.CH < AzH$$

$$OCH^3.C^6HCCz^4 < CAz$$

Il est en cristaux blancs, fusibles à 85°. L'acide chlorhydrique le dédouble en aldéhyde anisique et en un acide fusible à 155°, $C^{18}H^{11}AzO^6$, isomérique avec la tyrosine.

Anisine.

Formules { Équiv. . . . . $C^{48}H^{24}Az^2O^6$
Atom. . . . . $C^{24}H^{24}Az^2O^3$.

Cette base a été préparée par Bertagnini en maintenant l'anishydramide à l'état de fusion pendant deux heures environ, à une température de 165-170°[1].

On dissout le produit dans l'alcool bouillant, acidulé avec de l'acide chlorhydrique ; il se dépose, par le refroidissement, une masse de cristaux confus, dont on isole ensuite aisément la base libre par la potasse ou l'ammoniaque, après avoir séparé l'eau mère.

L'anisoïne cristallise en prismes incolores, à peine solubles dans l'eau, même bouillante, peu solubles dans l'éther, facilement dans l'alcool ; ses solutés présentent une forte réaction alcaline et une saveur amère.

Elle forme avec les acides des sels cristallisables.

Le *chlorhydrate*, $C^{48}H^{24}Az^2O^6.HCl + H^2O^2$, cristallise en aiguilles incolores très brillantes, peu solubles dans l'eau, davantage dans l'alcool. Il perd son eau de cristallisation à la température de 100°.

Le *chloroplatinate*, $C^{48}H^{24}Az^2O^6.HCl.PtCl^2$, est en feuillets brillants, de couleur orangée, peu solubles dans l'alcool.

Anishydranilide.

Formules { Équiv. . . . . $C^{28}H^{15}AzO^2 = C^{16}H^6O^2(C^{12}H^7Az)$
Atom. . . . . $C^{14}H^{15}AzO = OCH^3.C^6H^4.CH.Az.C^6H^5$.

L'aldéhyde anisique et l'aniline se mélangent facilement. Après quelque temps de contact, le mélange se trouble, il se sépare de l'eau et il se forme un liquide huileux, jaune, sans odeur ni saveur, brunissant lentement et finissant par se prendre en cristaux.

Ce dérivé se présente sous forme de cristaux jaune d'or, gras au toucher, solubles dans l'alcool, l'éther et la benzine. (H. Schiff.)

1. *Ann. der Chem. und Pharm.*, t. LXXXVIII, p. 128.

Anisaldéhyde et acétamide.

Formules { Équiv. . . $C^{24}H^{16}AzO^{6} = C^{16}H^{6}O^{2}(C^{4}H^{5}AzO^{2})^{2}$
{ Atom. . . $C^{32}H^{16}AzO^{3} = OCH^{3}.C^{6}H^{4}.CH(AzH.CO.CH^{3})^{2}$.

Lorsqu'on chauffe une molécule d'aldéhyde anisique avec 2 moléenles d'acétamide, vers 150-150°, et que l'on extrait le produit de la réaction au moyen de l'éther, on obtient à l'évaporation un résidu qu'on purifie par cristallisation dans l'eau.

Ce corps est en aiguilles blanches, fusibles à 180°, insolubles dans l'alcool et dans l'éther, solubles dans l'eau ; aussi, la solution aqueuse est-elle précipitée par l'alcool.

Il n'est pas attaqué par les alcalis, tandis que les acides le dédoublent en reproduisant les générateurs. (Schuster.)

Anisaldéhyde et benzamide.

Formules { Équiv. . . $C^{44}H^{20}Az^{2}O^{6} = C^{16}H^{6}O^{2}(C^{14}H^{7}AzO^{2})^{2}$
{ Atom. . . $C^{22}H^{20}Az^{2}O^{3} = OCH^{3}.C^{6}H^{4}.CH(AzH.C^{7}H^{5}O)$.

Cette combinaison se prépare comme la précédente, au moyen de 13,6 p. d'aldéhyde anisique et de 24,2 p. de benzamide.

Elle cristallise en longues aiguilles blanches, fusibles à 192°, insolubles dans l'eau et dans l'éther, solubles dans l'alcool bouillant.

Elle n'est pas attaquée par les alcalis ; l'acide chlorhydrique la décompose en mettant en liberté de l'aldéhyde anisique.

Anisaldéhyde et uréthane.

Formule { Équiv. . . $C^{28}H^{20}Az^{2}O^{10} = C^{16}H^{6}O^{2}(C^{6}H^{7}AzO^{4})^{2}$.
{ Atom. . . $C^{14}H^{20}Az^{2}O^{5} = OCH^{3}.C^{6}H^{4}.CH(AzH.CO^{2}.C^{2}.H^{5})^{2}$.

On obtient ce dérivé en traitant un mélange d'aldéhyde anisique et d'uréthane, en présence d'un peu d'acide chlorhydrique. On lave les cristaux pour enlever l'acide, puis à l'éther pour dissoudre l'aldéhyde en excès.

Il cristallise dans l'alcool bouillant, étendu de son volume d'eau, en longues aiguilles soyeuses, fusibles à 171-172°, très peu solubles dans l'alcool froid, facilement dans les acides concentrés.

Les acides étendus le décomposent à chaud en reproduisant l'aldéhyde anisique. (Bischoff.)

Anisaldéhyde et urée.

II. Schiff a signalé l'existence des deux uréides suivantes :

1° L'*anisodiureïde*, $C^{20}H^{14}Az^4O^6 = C^{16}H^6O^2(C^2H^4Az^2O^2)^2$, en atomes

$$C^{10}H^{14}Az^4O^3 = C^8H^8O(AzH.CO.AzH^2)^2.$$

On l'obtient à l'aide d'une dissolution aqueuse d'urée, d'aldéhyde anisique et d'un peu d'acide acétique. Après un temps plus ou moins long, il se dépose des feuillets cristallins, jaunâtres, perdant leur urée par des lavages à l'eau.

2° La *dianisotriureïde*, $C^{38}H^{24}Az^2O^{10} = 2C^{16}H^6O^2(C^2H^4Az^2O^2)^3$, en atomes

$$C^{19}H^{24}Az^2O^5 = (AzH.CO.AzH^2).C^8H^8O^2.(AzH\,CO.AzH^2).$$

On la prépare par la fusion des deux corps constituants.

Masse cristalline, présentant une assez grande stabilité.

Anisaldéhyde et bisulfites alcalins.

Le *sulfite d'anisyl-ammonium* se prépare au moyen de l'aldéhyde et du bisulfite d'ammonium. Le mélange s'échauffe et il se dépose une masse cristalline, très soluble dans l'eau, peu soluble au contraire dans les solutions des bisulfites.

Le *sulfite d'anisyl-potassium* s'obtient au moyen du bisulfite de potassium. On le purifie par cristallisation dans l'alcool faible.

Il est très soluble dans l'eau, moins soluble dans de l'eau chargée de bisulfite.

Il est assez stable, car on peut le conserver longtemps à l'air, sans altération notable, mais sa solution se décompose facilement à l'ébullition, en sulfite et aldéhyde anisique.

Le *sulfite d'anisyl-sodium*, $C^{16}H^6O^2.S^2NaHO^6 + H^2O^2$, se prépare en agitant l'aldéhyde avec une solution de bisulfite de sodium. Il se produit une masse butyreuse, qui finit par devenir cristalline.

Desséché et purifié dans l'alcool bouillant, il se présente sous forme de paillettes incolores, brillantes. Il est difficile de l'obtenir à l'état de pureté parfaite, car il s'altère toujours un peu par la cristallisation.

Sa solution aqueuse, portée à l'ébullition, reproduit les générateurs ; elle est promptement décomposée par les acides et les alcalis

Ce sulfite, très soluble dans l'eau froide, est au contraire à peine soluble dans une solution froide et concentrée de bisulfite de sodium ; aussi, peut-on le faire cristalliser, en le dissolvant à chaud, dans une solution aqueuse contenant en dissolution une certaine quantité de ce sel.

L'ammoniaque le dissout, en formant des gouttelettes oléagineuses qui se prennent, au bout de quelque temps, en cristaux d'anishydramide.

Il est facilement décomposé par le chlore et par le brome. En présence d'un excès de brome, on obtient des aiguilles incolores, fusibles dans l'eau bouillante et donnant avec le bisulfite de sodium une combinaison cristalline. (Bertagnini.)

ALDÉHYDE PIPÉRONYLIQUE

Formules { Équiv. . . $C^{16}H^6O^6 = C^{14}H^2(C^2H^4O^2)^2(O^2)$
Atom. . . $C^8H^8O^3 = CH^2\langle{}^{O}_{O}\rangle C^6H^3.CHO$.

Syn. : *Pipéronal, — Aldéhyde méthylène-protocatéchique.*

Historique.

Le pipéronal a été découvert en 1868 par Fittig et Mielch, en étudiant l'action des oxydants sur l'acide pipérique. Ces savants le considèrent, d'après l'ensemble de ses réactions, comme l'*aldéhyde méthylène-protocatéchique*, c'est-à-dire comme un *aldéhyde-éther*, résultant de l'éthérification des deux fonctions phénoliques de l'aldéhyde protocatéchique par un alcool diatomique dérivé du formène, $C^2H^4O^4$:

$$C^{14}H^2(H^2O^2)H^2O^2)(O^2—) + C^2H^2O^4 = 2H^2O^2 + C^{14}H^2(C^2H^4O^2)(O^2—).$$

Propriétés.

Il se prépare en oxydant avec ménagement l'acide pipérique, $C^{24}H^{10}O^8$.

Avec l'acide chromique pur, l'oxydation est si énergique que la molécule est entièrement brûlée, car il ne se forme que de l'eau et de l'acide carbonique.

Avec le permanganate de potassium, la réaction est régulière : la solution de ce sel, suffisamment étendue, se décolore immédiatement lorsqu'on l'ajoute par petites portions à une solution également aqueuse de pipérate de potassium ; le liquide acquiert une odeur agréable et fournit du pipéronal à la distillation.

Pour préparer le pipéronal, on dissout 1 p. de pipérate de potassium dans 40 p. d'eau chaude et on y ajoute peu à peu, en remuant constamment, une solution de permanganate dans 40 p. d'eau. On sépare le précipité, on le lave à l'eau chaude et on soumet le liquide aqueux à la distillation. Le produit distillé laisse déposer, après 24 heures, une partie du pipéronal ; on enlève le reste à la dissolution au moyen de l'éther.

Dans l'action du permanganate, il se fait du pipéronal, de l'eau, de l'acide oxalique et de l'acide carbonique :

$$C^{24}H^{10}O^8 + 8O^2 = C^{16}H^6O^6 + C^4H^2O^8 + 2C^2O^4 + H^2O^2.$$

Le pipéronal cristallise dans l'eau bouillante en longs prismes incolores, transparents, brillants fusibles à 37°, bouillant sans altération à 273°. Il possède une odeur agréable, qui rappelle celle de la coumarine; sa densité de vapeur a été trouvée égale à 5,118. (Knecht.)

Il exige 5 à 600 p. d'eau froide pour se dissoudre, mais il est beaucoup plus soluble dans l'eau bouillante. Il se dissout facilement dans l'alcool froid, encore mieux dans l'alcool bouillant et dans l'éther.

Ses lessives alcalines n'ont aucune action sur lui. Chauffé avec de la potasse alcoolique, il fixe une molécule d'oxygène et se transforme en acide pipéronylique :

$$C^{16}H^6O^6 + O^2 = C^{16}H^6O^8.$$

Cristallisé dans l'eau, après sublimation, cet acide fond à 227°; il est en agrégations cristallines ayant l'apparence d'écheveaux embrouillés.

Sa formation synthétique dévoile les rapports qu'il présente avec de l'aldéhyde protocatéchique.

En effet, il se forme synthétiquement lorsqu'on chauffe en tubes scellés, d'abord au bain-marie, puis à 140°, une molécule d'acide protocatéchique, 3 molécules de potasse et 1.5 molécules d'iodure de méthylène. On reprend par l'alcool bouillant le produit de la réaction. La solution alcoolique étant étendue d'eau et acidulée par l'acide chlorhydrique, après l'avoir fait bouillir avec de la potasse pour détruire l'éther méthylique qui a pu se former, il se précipite un corps brun, amorphe; la liqueur filtrée, privée d'alcool par distillation, fournit des cristaux qui possèdent tous les caractères de l'acide pipéronylique.

Chauffé à 170°, en présence de l'eau, cet acide donne du charbon et de l'acide protocatéchique :

$$C^{16}H^6O^8 = C^2 + C^{14}H^6O^8.$$

A 200° on obtient du carbone, de l'acide carbonique et de la pyrocatéchine :

$$C^{16}H^6O^8 = C^2 + C^2O^4 + C^{12}H^6O^4.$$

Le pipéronal se comporte d'une manière analogue : chauffé à 200° avec de l'acide chlorhydrique étendu de 10 à 12 fois son volume d'eau, il laisse déposer du carbone pur et la liqueur filtrée, limpide et incolore, laisse à l'évaporation de l'aldéhyde protocatéchique :

$$C^{16}H^6O^6 = C^2 + C^{14}H^6O^6.$$

En sa qualité d'aldéhyde, le pipéronal se combine au bisulfite de sodium. Il en résulte une combinaison cristalline, brillante, inaltérable au-dessous de 100°, peu soluble dans l'eau et dans l'alcool.

Le perchlorure de phosphore réagit déjà sur le pipéronal à la température ordinaire, sans dégagement d'acide chlorhydrique; il reste dans la cornue du chlorure de dichloropipéronal, $C^{16}H^6Cl^2O^4,Cl^2$.

L'amalgame de pipéronal attaque le pipéronal à la manière de l'aldéhyde anisique : il se fait de l'alcool pipéronylique, deux combinaisons isomères, $C^{32}H^{14}O^{12}$, ainsi qu'une matière résineuse qui reste dissoute dans la solution alcaline et dont la nature n'est pas connue.

L'*alcool pipéronylique*, $C^{16}H^{8}O^{6}$, est en cristaux incolores, fusibles à 51°, peu solubles dans l'eau, très solubles dans l'alcool, ne pouvant être volatilisés sans décomposition.

Comme les autres aldéhydes, le pipéronal se combine à l'ammoniaque et aux bases alcooliques.

Il est susceptible de s'unir à l'acide cyanhydrique pour former le composé $C^{16}H^{6}O^{6}.C^{2}AzH$. On l'obtient, suivant Lorenz, en faisant digérer 5 p. de pipéronal avec 5.3 p. d'acide cyanhydrique à 10 pour 100, à la température de 60-70°.

Dérivés du pipéronal.

Chlorure de pipéronal.

Formules { Équiv. . . $C^{16}H^{6}O^{4}.Cl^{2}$
Atom. . . $C^{8}H^{6}O^{2}.Cl^{2} = CH^{2}.O^{2}.C^{6}H^{3},CHCl^{2}$.

Il se forme en faisant réagir à une douce chaleur le perchlorure de phosphore sur le pipéronal :

$$C^{16}H^{6}O^{6} + PhCl^{5} = PhCl^{3}O^{2} + C^{16}H^{6}O^{4}.Cl^{2}.$$

Liquide bouillant à 230-240°. (Fittig et Remsen.)

L'eau le décompose facilement en acide chlorhydrique avec reproduction de pipéronal :

$$C^{16}H^{6}O^{4}Cl^{2} + H^{2}O^{2} = 2HCl + C^{16}H^{6}O^{6}.$$

Dichloropipéronal.

Formules { Équiv. . . $C^{16}H^{4}Cl^{2}O^{6}$
Atom. . . $C^{8}H^{4}Cl^{2}O^{3} = CCl^{2}.O^{2}.C^{6}H^{3}.CHO$.

Lorsqu'on chauffe le pipéronal avec 3 molécules de perchlorure de phosphore, il se dégage de l'acide chlorhydrique et on obtient un liquide jaunâtre qui bout vers 200°, en se décomposant, et qui constitue le chlorure de dichloropipéronal $C^{16}H^{4}Cl^{2}O^{4}.Cl^{2}$, en atomes

$$C^{8}H^{4}Cl^{2}O^{2}.Cl^{2} = CCl^{2}.O^{2}C^{6}H^{3}.CHCl^{2}.$$

L'eau le dédouble en acide chlorhydrique et en dichloropipéronal :

$$C^{16}H^{4}Cl^{2}O^{4}.Cl^{2} + H^{2}O^{2} = 2HCl + C^{16}H^{4}Cl^{2}O^{6}.$$

Le dichloropipéronal cristallise dans le toluène en aiguilles incolores, brillantes, fusibles à 90°, insolubles dans l'eau froide, solubles dans l'alcool. Il paraît susceptible de former un hydrate qui perd son eau de cristallisation sous la cloche sulfurique.

Traité par l'eau, à 100°, il se dédouble en acide chlorhydrique, acide carbonique et en un composé qui présente la composition et les propriétés de l'aldéhyde protocatéchique :

$$C^{16}H^{4}Cl^{2}O^{6} + 2H^{2}O^{2} = C^{2}O^{4} + 2HCl + C^{14}H^{6}O^{6}.$$

Bromopipéronal.

Formules { Équiv. . . $C^{16}H^{5}BrO^{6}$
{ Atom. . . $C^{8}H^{5}BrO^{3} = CHBr.O^{2}.C^{6}H^{3}.CHO$.

L'acide pipérique absorbe le brome avec avidité. Si l'on ajoute peu à peu 2 molécules de brome à une molécule d'acide et qu'on fasse cristalliser dans l'alcool le produit de la réaction, après un lavage à l'eau, il se dépose beaucoup d'acide inaltéré, tandis que les eaux mères retiennent un corps résineux, non acide, qui fournit en présence du carbonate de soude un dérivé monobromé, le bromopipéronal.

Le bromopipéronal se dépose dans le récipient sous forme d'aiguilles incolores, insolubles dans l'eau froide, peu solubles dans l'eau bouillante et l'alcool froid, facilement dans la benzine et dans l'alcool bouillant, dernier véhicule qui l'abandonne par le refroidissement en aiguilles brillantes et flexibles.

Il fond à 129° et commence déjà à se volatiliser vers 70°.

Les agents oxydants, le permanganate de potassium par exemple, le transforment en acide pipéronylique bromé.

Traité par l'amalgame de sodium, il donne du pipéronal et ses produits de réduction.

Il n'existe pas tout formé dans la matière résineuse qui le fournit à la distillation sous l'influence du carbonate de sodium. Il paraît résulter de la décomposition d'un autre dérivé plus bromé, $C^{18}H^{9}Br^{3}O^{12}$, d'après l'équation suivante :

$$C^{18}H^{9}Br^{3}O^{12} = C^{16}H^{5}BrO^{6} + C^{2}O^{4} + 2HBr + H^{2}O^{2}.$$

Pour isoler ce corps tribromé, on ajoute à une molécule d'acide pipérique, délayé dans un peu d'eau, quatre molécules de brome dissous dans l'éther, puis un peu de carbonate de soude pour fixer l'acide bromhydrique. Par le repos, l'éther se sépare de la couche aqueuse et cette dernière se remplit de lamelles nacrées, incolores, qu'on purifie par des lavages à l'éther et à l'eau, et par cristallisation dans l'alcool faible. Ce corps, qui commence à se colorer vers 80°, fond à 127° et se décompose ensuite un peu au-dessus de cette température, en laissant une matière brune, goudronneuse.

L'éther retient en outre un composé cristallisable, fusible à 156-157°, renfermant probablement $C^{28}H^{8}Br^{2}O^{8}$; ce dérivé dibromé, légèrememt chauffé avec la potasse, se colore en rouge, donne un produit huileux, en même temps que l'odeur du pipéronal se développe; en ajoutant de l'eau et en distillant, on recueille des cristaux de pipéronal parfaitement purs.

L'*acide hydropipérique* se comporte comme l'acide pipérique sous l'influence du brome et des agents oxydants. (Fittig et Mielck.)

Nitropipéronal.

Formules { Équiv. . . $C^{16}H^{5}AzO^{10} = C^{16}H^{5}(AzO^{4})O^{6}$
Atom. . . $C^{8}H^{5}AzO^{5} = CH^{2}O^{2}.C^{6}H^{2}(AzO^{2}).CHO$.

On l'obtient en chauffant le pipéronal avec de l'acide nitrique d'une densité de 1,4.

Il cristallise dans l'eau bouillante en longues aiguilles, fusibles à 95°,5, sublimables, à peine solubles dans l'eau froide, solubles dans l'eau bouillante et dans l'alcool. (Fittig et Remsen.)

Hydropipéroïne et Isohydropipéroïne.

Formules { Équiv. . . $C^{32}H^{14}O^{12}$
Atom. . . $C^{16}H^{14}O^{6} = CH^{2}.O^{2}.C^{6}H^{3}CH(OH).CH(OH).C^{6}H^{3}.O^{2}.CH^{2}$.

Ces produits de condensation prennent naissance, en même temps que l'alcool pipéronylique, lorsqu'on chauffe pendant quelque temps, au réfrigérant ascendant, du pipéronal et de l'eau avec de l'amalgame de sodium.

Ils se déposent par le refroidissement et on met à profit leur inégale solubilité dans l'alcool pour les séparer.

L'*hydropipéroïne* cristallise en petits prismes fusibles à 202°, presque insolubles dans l'eau, même bouillante, assez solubles dans l'alcool bouillant; celui-ci l'abandonne en prismes durs, incolores, groupés en étoiles.

L'*isohydropipéroïne* cristallise dans l'eau en aiguilles soyeuses, non sublimables, fusibles à 135°, point qui s'abaisse à 132° après une première fusion. Elle est assez soluble à froid dans l'alcool, soluble en toutes proportions dans l'alcool bouillant.

Ces deux isomères se comportent d'une manière remarquable vis-à-vis du chlorure acétique : le premier n'est que très lentement attaqué, avec formation d'une masse cristalline, tandis que le second s'y dissout facilement, pour donner ensuite avec le temps des cristaux durs, transparents, de même composition. Dans les deux cas, la réaction est la suivante :

$$C^{32}H^{14}O^{12} + 2C^{4}H^{3}ClO^{2} = 2C^{4}H^{4}O^{4} + C^{32}H^{12}O^{8}.Cl^{2}.$$

Ce chlorure est insoluble dans l'eau et dans l'alcool, même bouillants; toutefois, une ébullition prolongée le décompose avec formation d'acide chlorhydrique. Il jaunit vers 150°, fond à 198° et se décompose immédiatement au-dessus de cette température.

Dérivés azotés.

L'*ammoniaque* paraît susceptible de former plusieurs combinaisons avec le pipéronal.

Lorsqu'on fait digérer de l'alcool ammoniacal avec du pipéronal, en présence d'un peu d'acide cyanhydrique, il se dépose peu à peu des cristaux prismatiques, neutres, fusibles à 213°, insolubles dans l'eau, l'alcool, l'éther, l'acide acétique. Ils répondent à la formule $C^{48}H^{18}Az^{2}O^{12}$, et prennent naissance d'après l'équation suivante :

$$3C^{16}H^{6}O^{6} + 2AzH^{3} = 3H^{2}O^{2} + C^{48}H^{18}Az^{2}O^{12}.$$

C'est un corps comparable à l'hydrobenzamide et à l'anishydramide. (Lorenz.)

On obtient une combinaison isomérique avec la précédente lorsqu'on chauffe à 60-70° du pipéronal avec de l'alcool saturé de gaz ammoniac, en présence d'un peu d'éther. Cristallisé dans l'alcool étendu, ce nouveau dérivé est en grosses aiguilles, fusibles à 172°, insolubles dans l'eau, l'éther et l'acide chlorhydrique; l'acide acétique en sépare à chaud du pipéronal.

L'*aniline* se combine également au pipéronal pour donner le composé $C^{28}H^{11}AzO^{4}$, en atomes

$$C^{14}H^{11}AzO^{2} = CH^{2}.O.C^{6}H^{3}.CH.Az.C^{6}H^{5},$$

corps qui prend naissance ainsi qu'il suit :

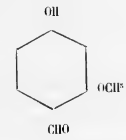
$$C^{16}H^{6}O^{6} + C^{12}H^{7}Az = H^{2}O^{2} + C^{16}H^{4}O^{4}(C^{12}H^{7}Az).$$

Cet anilide cristallise dans la ligroïne en aiguilles fusibles à 56°. Il reproduit ses générateurs sous l'influence des acides.

ALDÉHYDE MÉTHYLPROTOCATÉCHIQUE.

Formules $\begin{cases} \text{Équiv.} \ldots \; C^{16}H^{8}O^{6} = C^{14}H^{2}(H^{2}O^{2})(C^{2}H^{4}O^{2})[O^{2}\text{-}] \\ \text{Atom.} \ldots \; C^{8}H^{8}O^{3} = OCH^{3}.C^{6}H^{3}(OH).CHO. \end{cases}$

$[CHO : OCH^{3} : OH = 1 : 2 : 4]$



Syn. : *Vanilline, — Aldéhyde vanillique, — Aldéhyde-m-méthylprotocatéchique.*

Historique. — Formation.

La vanille, fruit odorant du *vanilla aromatica*, se recouvre souvent de cristaux aiguillés qui constituent le *givre de vanille.*

Bucholz a considéré ces cristaux comme de l'acide benzoïque, opinion qui a été partagée par Vogel; Wittstein les a pris pour de la coumarine. En 1858, Vée fit la remarque que tous ces corps avaient des points de fusion différents. Gobley, ayant confirmé ce fait, considéra le givre de vanille comme un corps distinct qu'il désigna sous le nom de *vanilline*, opinion qui a été confirmée en 1864 par les recherches de Stockkeby; ce dernier chimiste indique un point de fusion plus exact et propose le nom d'*acide vanillique.*

En 1872, Carles établit la véritable formule de la vanilline et décrivit quelques-unes de ses combinaisons avec les bases. Il reconnut que ce corps était isomérique avec l'acide anisique et qu'il donnait sous l'influence de l'acide iodhydrique de l'éther méthyliodhydrique, mais il ne put en déterminer la nature exacte.

Deux années après, Tiemann et Haarmann démontrèrent que la coniférine, glucoside découvert par Hartig dans la sève des conifères, se dédoublait par oxydation en répandant l'odeur de la vanille. Tiemann et ses collaborateurs (Mendelson, Koppe, Matmoto, Nagaï, Reimer) firent à cette occasion une étude complète de la vanilline, la reproduisirent par synthèse et mirent en lumière ses relations avec de nombreuses combinaisons, tant naturelles qu'artificielles, telles que l'eugénol, l'alcool coniférylique, l'acide férulique, l'acide α-homovanillique, le créosol, l'aldéhyde protocatéchique, etc.

Il résulte de toutes ces recherches que la vanilline est un *aldéhyde-éther-phénol*, dérivant de l'alcool protocatéchique, dont elle représente à la fois l'aldéhyde et l'éther méthylique : c'est de l'*aldéhyde m-méthylprotocatéchique.*

On obtient la vanilline dans plusieurs circonstances :

1° En oxydant l'alcool vanillique ou méthylprotocatéchique (Tiemann) :

$$C^{14}H^2(H^2O^2)(C^2H^4O^2)(H^2O^2) + O^2 = H^2O^2 + C^{14}H^2(H^2O^2)(C^2H^4O^2)(O^2).$$

2° En traitant le gaïacol ou méthylprotocatéchine par le chloroforme, en présence des alcalis (Tiemann et Reimer) :

$$C^{12}H^2(H^2O^2)(C^2H^4O^2) + C^2HCl^3 + 3KHO^2 = 3KCl + H^2O^2 + C^{14}H^2(H^2O^2)(C^2H^4O^2)(O^2).$$

3° En oxydant la coniférine, $C^{32}H^{22}O^{16}$, ou son dérivé, l'alcool coniférylique, $C^{20}H^{12}O^6$, par le bichromate de potassium et l'acide sulfurique (Tiemann et Haarmann) :

$$C^{32}H^{22}O^{16} + H^2O^2 = C^{12}H^{12}O^{12} + C^{20}H^{12}O^6$$

$$C^{20}H^{12}O^6 + 6O^2 = 2C^2O^4 + 2H^2O^2 + C^{16}H^8O^6.$$

4° En distillant un mélange de vanillate de calcium et de formiate de calcium (Tiemann) :

$$C^{16}H^7CaO^6 + C^2HCaO^4 = C^2Ca^2O^6 + C^{16}H^8O^6.$$

En oxydant l'acétyl-eugénol, ou encore l'éthyl-eugénol, par le permanganate de potassium. (De Laire, Wassermann.)

6° Lorsqu'on soumet à l'oxydation ménagée l'*avencine*, $C^{28}H^{20}O^{16}$, glucoside retiré par Serullas du péricarpe de l'avoine.

7° L'opianate de sodium, chauffé avec la chaux sodée, fournit une petite quantité de méthylvanilline, que l'oxydation convertit en acide diméthylprotocatéchique et que l'acide chlorhydrique dédouble en chlorure de méthyle et en vanilline. (Beckett et Wright.)

Préparation. — Dosage.

La vanilline peut être extraite de la vanille, et même dosée, par un procédé qui est dû à Tiemann et Haarmann.

On réduit le fruit en très petits fragments, que l'on traite par l'éther à trois reprises différentes. Pour 30 à 50 grammes de produit, on emploie d'abord un litre et demi d'éther, puis 800 à 1000^{cc} et 500 à 600^{cc}. Le résidu est alors complètement épuisé.

Les solutions éthérées sont réunies et ramenées à un volume de 150-200^{cc}, que l'on agite avec 200^{cc} d'un mélange formé à parties égales d'eau et d'une solution saturée de bisulfite de sodium; on sépare les deux couches et on agite de nouveau l'éther avec 100^{cc} de la même solution saline. Les deux solutions aqueuses sont réunies, lavées avec 150-200^{cc} d'éther pur pour enlever quelques traces de matières résineuses, enfin acidulées avec précaution avec de l'acide sulfurique étendu pour mettre la vanilline en liberté (pour 100^{cc} de bisulfite, 150^{cc} d'un mélange formé de 3 volumes d'acide sulfurique et 5 volumes d'eau). On chasse par un courant de vapeur d'eau l'acide sulfureux dissous et l'on extrait la vanilline à l'aide de 400 à 500^{cc} d'éther, employé en deux ou trois fois. L'éther est finalement évaporé à une température de 50-60°.

Si l'on a évité une trop forte élévation de température, la vanilline est à peine colorée et sensiblement pure; et si, dans la dernière opération, on a employé un vase taré, le procédé sert directement au dosage de la vanille. Il donne des résultats exacts à 3 ou 4 centièmes près.

Le rendement, pour les bonnes vanilles, est de 1,5 à 2,5 pour 100.

Les vanilles mexicaines sont, en général, celles qui en contiennent le moins. Celles de Bourbon et de Java en renferment souvent davantage, mais on y trouve en quantités notables un peu d'acide vanillique, de matières grasses et d'une résine odorante, qui masque l'odeur agréable de la vanille et en diminue le prix. On rencontre dans la vanille des Antilles, à côté de la vanilline, un principe aromatique particulier, probablement l'aldéhyde benzoïque, mélange dont l'odeur se rapproche de celle de l'héliotrope.

Un procédé de fabrication, qui est devenu industriel, consiste à décomposer la coniférine, ou son produit de dédoublement, par un mélange d'acide sulfurique et d'acide chromique.

10 p. de coniférine, dissoutes dans l'eau chaude, sont versées en filets minces dans un mélange modérément chaud de 10 p. de dichromate de potassium, 15 p.

d'acide sulfurique et 80 p. d'eau. Après 3 heures d'ébullition, la vanilline est extraite par l'éther ou par distillation avec la vapeur d'eau.

Propriétés.

La vanilline est un corps solide, incolore, fusible à 81-82° (Carles), à 82° (Stokkeby); son odeur, qui est faible à froid et fort agréable, s'exalte par la chaleur; sa saveur est piquante.

Elle est très soluble dans l'eau bouillante, l'alcool, l'éther, le sulfure de carbone, le chloroforme, les huiles fixes et volatiles, les lessives alcalines. L'eau à 25° n'en prend que 1,2 pour 100, et 5 fois plus à la température de 75-80° (Tiemann); aussi la solution bouillante la laisse-t-elle déposer par le refroidissement en cristaux, qui peuvent atteindre plus de 2 centimètres de longueur.

Elle se sublime sans décomposition dans un tube bouché; mais lorsqu'on la distille sans précaution dans une cornue, elle se résinifie partiellement, tandis qu'elle passe sans altération dans un courant d'acide carbonique, à la température de 280°.

Elle bleuit le perchlorure de fer et jaunit à froid par l'acide sulfurique; si ce dernier contient quelques traces d'acide nitrique, il se produit une coloration écarlate.

L'acide nitrique concentré la détruit avec production d'acide picrique (Tiemann); si l'action est plus énergique, on obtient de l'acide oxalique (Carles). Elle réduit le nitrate d'argent à chaud et ses solutés précipitent abondamment par les acétates de plomb.

Abandonnée longtemps à l'air, elle finit par contenir de petites quantités d'acide vanillique. Les agents oxydants ne donnent rien de net. Elle se combine au bisulfite de sodium pour former une combinaison très soluble, qui ne cristallise que difficilement.

Traitée par l'acide iodhydrique, vers 120-130°, elle fournit de l'éther méthyliodhydrique, ainsi que des produits résineux. Avec l'acide chlorhydrique étendu, vers 180-200°, elle donne le même éther et de l'aldéhyde protocatéchique.

Projetée par petites portions dans la potasse fondante, elle engendre de l'acide protocatéchique.

Attaquée par l'amalgame de sodium, elle donne de l'alcool vanillique, $C^{16}H^{10}O^{6}$, et de l'hydrovanilloïne.

Enfin, lorsqu'on chauffe sa combinaison sodique avec de l'anhydride acétique et de l'acétate de sodium, on observe la formation de l'acétovanilline et de la vanillocoumarine, $C^{20}H^{8}O^{6}$, anhydride de l'acide férulique.

Dérivés de la Vanilline.

Dérivés métalliques.

La vanilline a une réaction acide au papier de tournesol. En sa qualité de phénol, elle décompose les carbonates, sature les bases alcalines à froid, les bases alcalino-terreuses à chaud.

Les combinaisons salines ont été étudiées par Carles, Tiemann et Haarmann.

Les sels alcalins sont très altérables, ils brunissent rapidement à l'air ; même en évaporant dans le vide leurs dissolutions incolores, ils ne laissent finalement qu'un résidu plus ou moins fortement coloré, confusément cristallisé.

Le *sel de sodium*, $C^{16}H^7NaO^6$, cristallise lorsqu'on ajoute une solution concentrée de soude caustique à une solution de vanilline dans la soude. On peut le faire cristalliser dans l'alcool bouillant, d'où il se dépose par le refroidissement en aiguilles jaunes.

Le *sel de baryum*, $C^{16}H^7BaO^6$, se dépose sous forme d'une poudre blanche, lorsqu'on ajoute à une solution aqueuse de vanilline du chlorure de baryum et de l'ammoniaque.

Le *sel de magnésium*, $C^{16}H^7MgO^6$, s'obtient de deux manières différentes, soit par double décomposition entre le vanillate de baryum récent et le sulfate de magnésie, soit en saturant à 100° une dissolution aqueuse par la magnésie caustique ou carbonatée.

Par le refroidissement, on obtient des cristaux incolores, inodores, peu solubles dans l'eau froide, insolubles dans l'alcool et dans l'éther.

Le *sel de zinc*, $C^{16}H^7ZnO^6$, s'obtient également, soit par double décomposition avec le sulfate de zinc, soit en saturant à chaud une solution aqueuse par l'oxyde ou le carbonate de zinc.

Il se forme, au bout de quelque temps, un précipité blanc, cristallisé, peu soluble dans l'eau bouillante, qui l'abandonne par le refroidissement sous forme de cristaux insolubles dans l'alcool et dans l'éther.

Le sel de plomb, $C^{16}H^7PbO^6$, se prépare en versant une dissolution aqueuse et chaude de vanilline dans une solution d'acétate neutre de plomb.

Il se forme un précipité blanc, soluble à chaud, cristallisant par le refroidissement sous forme de houppes concentriques. A l'état sec, il est jaune et ne possède qu'une faible odeur aromatique. L'eau bouillante le dédouble très facilement en *sel acide* plus soluble et en sous-sels résinoïdes.

Le *sel d'argent*, $C^{16}H^7AgO^6$, s'obtient en décomposant l'azotate d'argent par une solution ammoniacale de vanilline. C'est une poudre blanche, peu stable, qui noircit rapidement.

Vanillodiacétonamine.

Formules { Équiv. . . . $C^{28}H^{19}AzO^{6} = C^{16}H^{6}O^{4}(C^{12}H^{15}AzO^{2})$.
{ Atom. . . . $C^{14}H^{19}AzO^{3}$.

Suivant Heintz, l'oxalate neutre de cette base prend naissance lorsqu'on fait bouillir, pendant plusieurs heures, dans dix parties d'alcool, parties égales de vanilline et d'oxalate acide de diacétonamine :

$$C^{16}H^{8}O^{6} + C^{12}H^{15}AzO^{2} = C^{28}H^{19}AzO^{6} + H^{2}O^{2}.$$

Une partie de l'oxalate se précipite; on l'enlève en faisant bouillir le mélange avec un peu d'eau tenant en dissolution de l'oxalate d'ammonium.

Mise en liberté par la soude, la base se présente sous forme d'une masse térébenthineuse, faiblement soluble dans l'eau, plus facilement dans l'éther, encore mieux dans l'alcool. Sa réaction est alcaline.

Le *chlorhydrate*, $C^{28}H^{19}AzO^{6}.HCl$, est précipité, par l'éther, d'une dissolution alcoolique, en masses radiées, solubles dans l'alcool, décomposables par l'acide chlorhydrique.

Le *chloroplatinate*, $C^{28}H^{19}AzO^{6}.HCl.PtCl^{2}$, est un précipité rouge.

L'*azotate*, $C^{28}H^{19}AzO^{6}.AzHO^{6}$, est en très petits cristaux, à peine solubles dans l'eau froide, assez solubles à froid dans l'alcool.

Le *sulfate*, qui est sous forme de lamelles, a pour formule :

$$(C^{28}H^{19}AzO^{6})^{2}S^{2}O^{8}.$$

L'*oxalate*, $(C^{28}H^{19}AzO^{6})^{2}C^{4}H^{2}O^{8}$, est une poudre cristalline, très peu soluble dans l'eau, insoluble dans l'alcool.

Hydrovanilloïne.

Formules { Équiv. . . . $C^{32}H^{18}O^{12}$
{ Atom. . . . $C^{16}H^{18}O^{6} = \left\{ \begin{array}{l} {OH \atop CH^{3}O} > C^{6}H^{3}.CH(OH) \\ {OH \atop CH^{3}O} > C^{6}H^{3}.CH(OH). \end{array} \right.$

Elle prend naissance, en même temps que l'alcool vanillique, lorsqu'on abandonne la vanilline, pendant plusieurs jours, au contact de l'amalgame de sodium, en présence de l'alcool et d'un peu d'eau. En neutralisant le soluté par l'acide sulfurique, elle se précipite en très petits cristaux, fusibles à 222°-225°, sans décomposition. (Tiemann).

Elle est insoluble dans l'éther et dans l'eau froide, peu soluble dans l'eau et

dans l'alcool bouillants. Par contre, elle est très soluble dans les lessives alcalines, moins facilement dans l'ammoniaque.

L'acide sulfurique la colore en vert, puis forme avec elle une dissolution d'un rouge violacé.

Dans les eaux mères, qui ont laissé déposer l'hydrovanilloïne, se trouve l'*alcool vanillique*. On l'extrait en agitant le liquide aqueux avec de l'éther. Après plusieurs dissolutions dans l'eau et extractions par l'éther, afin d'enlever toutes traces de matières résineuses, on obtient finalement des cristaux étoilés, fusibles à 103-105°, que les acides même étendus transforment en un produit résinoïde, qui a été nommé *vanillirétine*, par analogie avec la salirétine.

PRODUITS DE SUBSTITUTION.

Iodovanilline.

Formules { Équiv. . . . $C^{16}H^{7}IO^{6}$
Atom . . . . $C^{8}H^{7}IO^{3} = OCH^{3}.C^{6}H^{2}I(OH).CHO$.

Deux grammes de vanilline, dissons dans 50 grammes d'eau, sont additionnés de 1gr,50 d'iode, dissous au préalable dans 50 grammes d'alcool ; le tout est abandonné pendant vingt-quatre heures dans une étuve chauffée à 50°. La liqueur, décolorée et très acide, se remplit de cristaux nacrés, blancs, que l'on purifie par une ou deux cristallisations dans l'alcool.

L'iodovanilline fond à 174° et se sublime sans décomposition. Elle est peu soluble à froid dans l'alcool et dans l'éther, insoluble dans le chloroforme.

Diiodovanilline.

Formules { Équiv. . . . . $C^{16}H^{6}I^{2}O^{6}$
Atom . . . . . $C^{8}H^{6}I^{2}O^{3} = OCH^{3}.C^{6}HI^{2}(OH).CHO$.

Si, dans la préparation précédente, on opère en présence d'un excès d'iode, il se produit des cristaux nacrés, incolores, peu solubles dans l'eau bouillante, dans le chloroforme à froid, facilement solubles à chaud dans l'alcool et dans l'éther.

Bromovanilline.

Formules { Équiv. . . . $C^{16}H^{7}BrO^{6}$
Atom. . . . $C^{8}H^{7}BrO^{3} = OCH^{3}.C^{6}H^{2}Br(OH).CHO$.

On la prépare, à l'état cristallisé, en ajoutant par fractions, et en refroidissant, un léger excès de brome à une solution aqueuse, concentrée et tiède de vanilline. Il se forme immédiatement un précipité, qu'on sépare des eaux mères, qu'on dissout dans l'alcool, le soluté étant ensuite fortement agité avec du mercure. Au bout de quelques heures, on filtre, on évapore et l'on fait cristalliser d'abord dans l'alcool, puis dans de l'eau bouillante, additionnée de noir animal lavé.

Elle est en cristaux nacrés, légèrement jaunes, sans odeur, peu solubles dans l'eau, assez solubles dans l'alcool, l'éther et le chloroforme. Elle fond à 161° et se sublime sans décomposition.

Les eaux mères retiennent un produit gommeux, brun, précipitant à peine par l'azotate d'argent, sans doute un *dérivé bibromé* impur, en tout cas plus riche en brome que la bromovanilline.

Le chlore donne également avec la vanilline des dérivés chloro-substitués, mais ils n'ont pas été obtenus à l'état cristallisé et le dosage du chlore n'a pas donné de résultats satisfaisants.

DÉRIVÉS ÉTHÉRÉS.

Méthylvanilline.

Formules { Équiv. . . . $C^{18}H^{10}O^{6} = C^{14}H^{2}(C^{2}H^{4}O^{2})^{2}(O^{2})$
Atom. . . . $C^{9}H^{10}O^{3} = (OCH^{3})^{2}.C^{6}H^{3}.CHO.$

Syn. : *Aldéhyde diméthylprotocatéchique.*

Cet éther se prépare en faisant bouillir, dans un ballon muni d'un réfrigérant ascendant, de l'iodure de méthyle avec la combinaison potassique de la vanilline, dissoute dans l'esprit de bois. L'opération terminée, on sépare le produit de la réaction par une affusion d'eau et l'on rectifie.

Lorsqu'on fond l'acide opianique avec de la potasse, on obtient de la méconine et de l'acide hémipique (Forster, Matthiessen) ; l'hémipinate de sodium, chauffé à son tour avec de la chaux sodée, donne une huile dense, qui n'est autre chose que la diméthyle-pyrocatéchine ; on conçoit dès lors que l'opianate de sodium, attaqué par la chaux sodée, puisse engendrer une petite quantité d'aldéhyde diméthylprotocatéchique (Beckett, Wright) :

$$C^{2}O^{4}[C^{14}H^{2}(C^{2}H^{4}O^{2})^{2}(O^{2})] = C^{2}O^{4} + C^{14}H^{2}(C^{2}H^{4}O^{2})^{2}(O^{2}).$$

La méthylvalline se présente ordinairement sous forme d'une huile épaisse à la température ordinaire, mais elle est susceptible de cristalliser en aiguilles fusibles à 42-43° (Tiemann), bouillant sans décomposition à 280-289°. (B. et W.)

Elle est à peine soluble dans l'eau froide, un peu mieux dans l'eau bouillante, très facilement dans l'alcool et dans l'éther ; son odeur se rapproche de celle de la vanille.

Les oxydants la transforment en acide diméthylprotocatéchique, fondant à 174° ;

Éthylvanilline.

Formules { Équiv. . . . $C^{20}H^{12}O^{6} = C^{14}H^{2}(C^{2}H^{4}O^{2})(C^{4}H^{6}O^{2})(O^{2})$
Formules { Atom. . . . $C^{10}H^{12}O^{3} = (OCH^{3})(OC^{2}H^{5}).C^{6}H^{3}.CHO.$

Elle se prépare, comme la précédente, en remplaçant l'iodure de méthyle par l'iodure d'éthyle, et l'alcool méthylique par l'alcool ordinaire. (Tiemann.)

Elle cristallise en beaux prismes fusibles à 64-65°, se concrétant à 61-62°, sublimables sans décomposition. Elle est très peu soluble dans l'eau, même à chaud, très soluble dans l'alcool et dans l'éther.

Les agents oxydants la convertissent en acide éthylvanillique.

Acétovanilline.

Formules { Équiv. . . . $C^{20}H^{10}O^{8} = C^{16}H^{6}O^{4}(C^{4}H^{4}O^{4})$
Formules { Atom. . . . $C^{10}H^{10}O^{4} = (OCH^{3}).C^{6}H^{3}(C^{2}H^{3}O^{2}).CHO.$

Elle se prépare en abandonnant longtemps à elle-même la combinaison sodique de la vanilline, desséchée à 100°, avec une solution éthérée d'anhydride acétique. (Tiemann et Nagaï.)

La *benzovanilline* s'obtient d'une manière analogue.

L'acétovanilline cristallise en grosses aiguilles, fusibles à 97°, à peine solubles dans l'eau, assez solubles dans l'alcool et dans l'éther.

Elle se combine aux bisulfites alcalins.

Chauffée avec de l'acide sulfurique concentré, elle engendre de l'éther acétique.

Lorsqu'on chauffe pendant quatre ou cinq heures au réfrigérant ascendant, à une température de 150-160°, le mélange de la combinaison sodique avec l'anhydride acétique, il reste une masse demi-solide qui, traitée d'abord par l'eau, abandonne ensuite à l'éther un mélange d'acétovanilline et de vanillo-coumarine, $C^{20}H^{8}O^{6}$; cette dernière, après la séparation de la première par le bisulfite de sodium, reste comme résidu, après l'évaporation de l'éther.

La vanillo-coumarine, bouillie avec la soude, fournit du férulate de sodium, sel dont on retire aisément l'acide au moyen de l'acide sulfurique et de l'éther. Par l'évaporation du dissolvant, on isole des feuillets blancs, fusibles à 168°, identiques avec ceux de l'acide férulique, retiré de l'*asa-fœtida*.

Acétate d'acéto-vanilline.

Formules { Équiv. . . . $C^{28}H^{16}O^{14} = C^{16}H^{4}O^{2}(C^{4}H^{4}O^{4})^{3}$
Atom . . . . $C^{14}H^{16}O^{7} = (OCH^{3}).C^{6}H^{3}(C^{2}H^{3}O^{2}),CH(C^{2}H^{3}O^{2})^{2}$.

Il se forme, à côté du dérivé précédent, lorsqu'on chauffe pendant plusieurs heures de la vanilline avec un excès d'anhydride acétique.

On précipite le produit par l'eau, on dissout le précipité dans l'éther, et on agite celui-ci avec du bisulfite de soude pour enlever la vanilline et l'acéto-vanilline, avant de le soumettre à l'évaporation. (Tiemann et Nagaï.)

Il cristallise en prismes fusibles à 88-89°, ne possédant plus les caractères de la vanille.

Pyrogallol-vanilléine.

Formules { Équiv. . . . $C^{40}H^{18}O^{16} = C^{16}H^{6}O^{4}(C^{12}H^{6}O^{6})^{2}$
Atom . . . . $C^{20}H^{16}O^{8}$.

On la prépare en dissolvant 1 gramme de vanilline (1 mol.) et 1gr,67 (2 mol.) de pyrogallol dans 20cc d'alcool à 96° et en ajoutant au soluté 50cc d'acide chlorhydrique concentré. Il se fait une coloration rouge vin. Après une demi-heure, on ajoute de l'eau, tant qu'il se produit un trouble, puis on abandonne le tout au repos. Au bout de vingt-quatre heures, on recueille des cristaux d'un bleu clair, qu'on lave avec un mélange à parties égales d'alcool à 60° et d'acide chlorhydrique concentré; on achève la purification par des dissolutions dans l'alcool absolu et des précipitations par l'eau.

Le pyrogallol-vanilléine cristallise dans l'alcool en prismes incolores, inodores, insolubles dans l'eau, peu solubles dans l'éther, mais facilement dans l'alcool concentré. L'équation qui lui donne naissance est la suivante :

$$C^{16}H^{8}O^{6} + 2C^{12}H^{6}O^{6} = H^{2}O^{2} + C^{40}H^{18}O^{16}.$$

Elle se colore en violet au contact de l'acide chlorhydrique.

Abandonnée longtemps dans le vide sec, ou maintenue quelques instants à une température de 100-110°, elle perd un équivalent d'eau, en doublant la molécule, et se convertit en un corps ayant pour formule $C^{80}H^{34}O^{30}$. (Etti.)

Phloroglucine-vanilléine.

Formules { Équiv. . . . $C^{40}H^{18}O^{16} = C^{16}H^{6}O^{4}(C^{12}H^{6}O^{6})^{2}$
Atom . . . . $C^{20}H^{8}O^{8}$.

On la prépare comme le corps précédent, en remplaçant le pyrogallol par le phloroglucine. (Etti.)

Elle est en cristaux d'un blanc jaunâtre, inodores, insolubles dans l'eau, moins solubles dans l'éther que dans l'alcool fort.

L'acide chlorhydrique la colore en rouge.

Comme son isomère, elle perd à 100-110° un équivalent d'eau et se double en donnant un corps ayant pour formule $C^{80}H^{34}O^{30}$.

CHAPITRE V

PHOSPHINES DÉRIVÉES DES ALDÉHYDES

L'iodure de phosphonium,

$$PhH^3HI = PhH^4I,$$

jouit de la propriété de se combiner à la plupart des aldéhydes pour engendrer des iodures que l'on peut ensuite transformer en *phosphines*. Ces corps, qui ont été récemment découverts et étudiés par de Girard[1], doivent être rapprochés des bases oxéthyléniques, dérivées de l'ammoniaque et décrites par Wurtz.

C'est ainsi que l'iodure

$$(C^4H^4O^2)^4PhH^4I$$

est comparable au chlorhydrate de tétroxéthylénamine

$$(C^4H^4O^2)^4AzH^4Cl,$$

et que la phosphine correspondante

$$(C^4H^4O^2)^4PhH^3,$$

est évidemment l'analogue de la tétroxéthylénamine

$$(C^4H^4O^2)^4AzH^3.$$

Semblablement, l'hydrate

$$(C^4H^4O^2)^3PhH^3.H^2O^2$$

est assimilable à l'hydrate de trioxéthylénamine

$$(C^4H^4O^2)^3AzH^3,H^2O^2.$$

La différence que l'on observe ici, c'est que les dérivés ammoniacaux sont des bases, tandis que les dérivés phosphorés sont dénués de propriétés basiques et ne se combinent pas au chlorure platinique.

Wurtz admet que les bases oxyéthyléniques, ne renfermant que 4 molécules d'oxyde d'éthylène, peuvent être rapportées au type ammoniaque, en faisant l'hypo-

1. *Ann. de Chim. et de Phys.*, t. II, p. 5, 1884; 6e série.

thèse que l'oxyde d'éthylène diatomique peut fixer un équivalent d'hydrogène de l'ammoniaque pour devenir monoatomique, le chlorhydrate de tétroxéthylénamine ayant dès lors pour formule rationnelle

$$(C^4H^5O^2)^4Az.Cl.$$

De Girard propose des formules analogues pour représenter les phosphines aldéhydiques.

I

ALDÉHYDE ÉTHYLIQUE.

Lorsque l'on fait tomber quelques fragments d'iodure de phosphonium sur de l'aldéhyde refroidi dans un mélange de glace et de sel marin, il se manifeste une vive ébullition et le liquide se remplit de cristaux de paraldéhyde; en même temps, il se colore, sans que l'iodure entre sensiblement en dissolution.

En ajoutant à 52 grammes de paraldéhyde 49 grammes d'iodure, il se manifeste d'abord une légère effervescence, la température s'élève et la réaction est terminée au bout de deux heures environ. Bref, on obtient un liquide sirupeux, incolore, qui abandonne à l'évaporation, à basse température, après des lavages à l'éther, une masse cristalline. Cette substance, séparée du liquide surnageant, est comprimée dans des feuilles de papier buvard; on achève de la purifier par des lavages au chloroforme, à froid d'abord, puis à chaud. Elle reste au-dessous de ce véhicule sous forme d'un liquide pesant, qui se prend par le refroidissement en petits cristaux prismatiques ayant pour formule

$$(C^4H^4O^2)^4PhH^4I.$$

C'est l'*iodure de tétrahydroxéthylidenphosphonium*.

Il cristallise en petits prismes incolores, denses, assez altérables, car ils jaunissent sous la cloche sulfurique et dégagent de l'acide iodhydrique. Une altération analogue se manifeste au bout de quelques jours, à la pression ordinaire : la masse se liquéfie, avec perte d'acide iodhydrique.

Il fond à 64-65°, en un liquide transparent qui ne cristallise plus que difficilement; à une température plus élevée, il entre en ébullition, dégage de l'acide iodhydrique, se colore et laisse un résidu charbonneux.

Il est insoluble dans l'éther et le sulfure de carbone, à peine soluble dans le chloroforme, même à chaud, très soluble dans l'eau et dans l'alcool.

La solution aqueuse, qui est très acide, dégage à l'ébullition de l'hydrogène phosphoré, devient laiteuse, puis reprend sa limpidité par le refroidissement, ce qui est l'indice d'une solubilité plus grande à froid qu'à chaud. Elle précipite en rouge marron par le sulfate de cuivre; avec le nitrate d'argent, elle donne un précipité jaune pâle, qui ne tarde pas à noircir. D'ailleurs, la réduction est instantanée sous l'action de la chaleur ou en présence de l'ammoniaque.

Pour préparer la phosphine qui répond à cet iodure, on dissout celui-ci dans un peu d'eau, on ajoute trois ou quatre volumes d'éther, puis, peu à peu, une lessive

concentrée de potasse caustique, en quantité suffisante pour enlever tout l'iode ; on refroidit le mélange, en agitant de temps en temps et en ajoutant successivement de nouvelles quantités d'éther.

Les solutés éthérés, séparés par le repos de l'eau entraînée, sont soumis à l'évaporation. Il reste un liquide incolore, huileux, très soluble dans l'eau, que l'on dessèche dans le vide, en présence de l'acide sulfurique.

Ce liquide huileux, qui est un mélange de la phosphine et de son hydrate, est dissous dans un peu d'éther, et abandonné à l'évaporation spontanée. Il laisse bientôt déposer des cristaux incolores, ayant pour formule

$$(C^4H^5O^2)^4PhH^3.$$

C'est la *tétrahydroxéthylidenphosphine*.

Elle est empâtée dans un liquide sirupeux, qui représente l'hydrate correspondant

$$(C^4H^5O^2)^4PhH^3,H^2O^2.$$

Chauffée dans un tube à essai, à l'état huileux, la tétrahydroxéthylidenphosphine fournit de l'hydrogène phosphoré et laisse un résidu charbonneux.

Elle est très soluble dans l'eau et dans l'alcool, beaucoup moins dans l'éther et le chloroforme, insoluble dans le sulfure de carbone.

Son soluté aqueux, qui est très acide, donne avec le nitrate d'argent un précipité qui ne tarde pas à se colorer et qui noircit immédiatement en présence d'un peu d'ammoniaque.

Elle est soluble dans l'acide chlorhydrique ; la solution, additionnée d'acide azotique, dégage de l'hydrogène phosphoré, qui prend feu à la surface du liquide. Avec l'acide nitrique, même fumant, il y a aussi simplement dissolution à froid ; pour peu que l'on élève la température, il se manifeste une vive oxydation.

Elle ne fournit pas de cristaux avec les bisulfites alcalins et le chlorure platinique est sans action sur elle, même en présence de l'acide chlorhydrique.

Elle réduit à froid le permanganate de potassium et précipite en noir la liqueur cupro-potassique.

Traité par une solution concentrée de potasse, le liquide huileux finit par se dissoudre, en dégageant de l'hydrogène, mêlé d'hydrogène phosphoré, tandis qu'il y a régénération d'aldéhyde et formation d'hypophosphite de potassium :

$$(C^4H^5O^2)^4PhH^3.H^2O^2 + KHO^2 = 4C^4H^4O^2 + PhH^2KO^4 + 2H^2.$$

Enfin, la solution aqueuse, mise en digestion avec de l'oxyde d'argent bien lavé, renferme bientôt de l'acétate et du phosphate d'argent ; l'oxyde argentique, en agissant sur la tétrahydroxéthylidenphosphine, transforme le phosphore en acide phosphorique et l'aldéhyde en acide acétique :

$$(C^4H^5O^2)^4PhH^3H^2O^2 + 23AgHO^2 = 4C^4H^3AgO^4 + PhAg^3O^8 + 8Ag^2 + 16H^2O^2.$$

II

ALDÉHYDE PROPYLIQUE.

A la température ordinaire, l'iodure de phosphonium réagit vivement sur l'aldéhyde propylique, le mélange entre en ébullition et se colore fortement. Pour avoir une attaque régulière, il faut opérer dans un mélange réfrigérant, ajouter l'iodure par petites portions et agiter. La dissolution a lieu et le tout se prend en une masse blanche, de consistance butyreuse ; on la lave à l'éther froid, puis on purifie par expression dans des feuilles de papier buvard.

Cette matière cristalline se conserve mal : au bout de quelques jours, elle se liquéfie et prend une coloration brune. Elle est constituée par un mélange de deux iodures, ayant pour formules

$$(C^6H^6O^2)^3PhH^4I \text{ et } (C^6H^6O^2)^4PhH^4I.$$

Le dernier de ces composés, qui est le plus abondant, est séparé par le chloroforme, dans lequel il se dissout à l'ébullition. Par le refroidissement, il se dépose sous forme de cristaux rhomboédriques, incolores, brillants, fusibles à 95-96°. Il est très soluble dans l'alcool, moins facilement dans l'éther ; l'eau, qui ne le dissout pas à froid, le décompose à l'ébullition, avec dégagement d'hydrogène phosphoré.

Traité par la potasse, en solution concentrée, il donne un liquide huileux, l'*hydrate de trihydroxypropylenphosphonium*.

Pour obtenir cet hydrate, on traite directement par la solution alcaline, en quantité calculée, la masse blanche butyreuse lavée à l'éther, résultant de l'action de l'iodure sur l'aldéhyde propylique, on épuise le mélange par l'éther ; celui-ci abandonne à l'évaporation un liquide incolore, que l'on débarrasse de l'hydrogène phosphoré qu'il renferme en le laissant quelques jours dans le vide, sous une cloche sulfurique. Il répond alors à la formule

$$(C^6H^6O^2)^3PhH^3.H^2O^2.$$

Ainsi, en même temps que l'iode est enlevé par l'alcali, la molécule se simplifie et perd le quart de l'aldéhyde qu'elle contient.

L'hydrate de trihydroxypropylenphosphonium est soluble dans l'alcool et dans l'éther ; il tombe au fond de l'eau, qui en dissout fort peu par l'agitation.

Le soluté aqueux se trouble à chaud et reprend sa limpidité par le refroidissement. Il n'est pas précipité à froid par le nitrate d'argent, mais le mélange noircit rapidement ; avec le nitrate d'argent ammoniacal, il y a production d'un miroir métallique, dès que l'on élève légèrement la température.

Cet hydrate n'est pas volatil. Chauffé dans un tube à essai, il perd de l'hydrogène phosphoré et laisse un résidu charbonneux ; sur une lame de platine, il brûle sans résidu, avec une flamme verte.

Traité par une lessive concentrée de soude, il dégage de l'hydrogène ; à la surface

du mélange se rassemble un liquide coloré, qui n'est autre chose que de l'aldéhyde propylique régénéré, plus ou moins altéré par le contact de l'alcali, tandis que la solution alcaline contient de l'acide hypophosphoreux.

III

ALDÉHYDE ISOBUTYLIQUE.

A la température ordinaire, l'iodure de phosphonium réagit énergiquement sur l'aldéhyde isobutylique.

En ajoutant quelques fragments d'iodure dans le liquide bien refroidi, on n'observe aucun phénomène immédiat, mais le tout se prend en masse du jour au lendemain. Cette masse, dissoute dans l'alcool bouillant à 85°, se dépose de nouveau par le refroidissement sous forme de petits prismes nettement définis, fusibles à 59-60°, et ne contenant pas de phosphore. Le premier effet du réactif est donc de polymériser l'aldéhyde et de la transformer en *para-isobutylaldéhyde*.

Lorsqu'on ajoute à l'aldéhyde isobutylique refroidi la moitié de son poids d'iodure, la dissolution s'opère par l'agitation, sans qu'il y ait élévation sensible de température ; on obtient une masse blanche, butyreuse, qui se change à la température ordinaire en un liquide sirupeux et incolore. Ce liquide, dissous dans l'éther, se sépare de nouveau à l'évaporation, sous le même état. Après dessiccation dans le vide, il donne à l'analyse des chiffres qui sont compris entre les deux formules suivantes :

$$(C^8H^8O^2)^4PhH^4I \text{ et } (C^8H^8O^2)^3PhH^4I.$$

Ce mélange n'a pas été séparé. Vraisemblablement, il renferme un liquide à trois molécules d'aldéhyde, tenant en dissolution un iodure cristallisé à quatre molécules d'aldéhyde.

Chauffé dans un tube à essai, il perd d'abord de l'aldéhyde isobutylique, puis se colore et se décompose en donnant à la fois de l'hydrogène phosphoré et des fumées blanches d'acide iodhydrique; il reste, comme résidu, un produit noir, peu abondant.

Il est soluble dans l'éther et dans le chloroforme, insoluble dans la benzine à froid; à l'ébullition, ce dernier véhicule le laisse déposer par le refroidissement à l'état sirupeux. Il tombe au fond de l'eau, sans s'y dissoudre. Il est également insoluble dans le sulfure de carbone et dans les bisulfites alcalins. A l'ébullition, l'eau le décompose partiellement, avec dégagement d'hydrogène phosphoré.

L'acide nitrique l'oxyde, en mettant de l'iode en liberté et en donnant naissance à de l'acide phosphorique.

La potasse aqueuse, en présence de l'éther, lui enlève de l'iode; l'éther peut en extraire un liquide sirupeux, incolore, probablement une phosphine isobutylique, dont l'étude n'a pas été faite.

IV

ALDÉHYDE VALÉRIQUE.

Lorsque l'on ajoute, par petites portions, 11 p. d'iodure de phosphonium dans 30 p. d'aldéhyde valérique refroidi à la glace, le mélange ne se colore pas sensiblement et se transforme en une masse blanche que l'on épuise par l'éther ; celui-ci, à l'évaporation, laisse déposer un composé ayant pour formule

$$(C^{10}H^{10}O^2)^4PhH^4I.$$

Ainsi obtenu, ce corps cristallise mal et s'altère facilement, sans doute par suite de la présence d'une petite quantité du dérivé

$$(C^{10}H^{10}O^2)^5PhH^4I.$$

Pour l'isoler à l'état de pureté, il faut laisser l'éther s'évaporer lentement sous une cloche sulfurique. A un moment donné, alors que la concentration est suffisante, il se dépose de petits cristaux brillants, incolores, assez durs, présentant sous le microscope l'apparence de lames rhomboédriques.

L'*iodure de tétrahydroxamylidenphosphonium* est insoluble dans l'eau et dans le chloroforme, soluble dans l'alcool et dans l'éther. Il fond à 125-126° ; on peut élever la température jusqu'à 160° sans qu'il se manifeste trace de décomposition. Chauffé dans un tube, il fond, jaunit, dégage des vapeurs blanches qui brûlent avec une flamme verte, et laisse finalement un résidu charbonneux.

Il est insoluble dans l'eau et plus léger que ce liquide, soluble dans l'alcool et dans l'éther. L'acide nitrique ne l'oxyde pas à froid : les cristaux se rassemblent à la surface de l'acide et se transforment, après un contact suffisant, en un liquide huileux très réfringent. Le nitrate d'argent ne le colore pas à froid.

En présence de l'ammoniaque et d'une goutte de soude caustique, il fournit à chaud un miroir métallique, la lessive de soude ne l'altère pas à la température ordinaire ; à chaud, il y a dissolution, avec dégagement gazeux.

V

ŒNANTHOL.

Lorsqu'on additionne 17 p. d'œnanthol de 6 p. d'iodure de phosphonium pulvérulent, il y a dissolution, légère élévation de température et formation d'une substance molle, que l'éther ne dissout pas ; on la recueille sur un filtre, on la comprime et on la purifie par cristallisation dans le chloroforme bouillant. C'est un

mélange renfermant à la fois les deux composés suivants, le premier étant prédominant :

$$(C^{14}H^{14}O^{2})^{4}PhH^{4}I \text{ et } (C^{14}H^{14}O^{2})^{3}PhH^{4}I.$$

En lavant ce mélange à plusieurs reprises avec de l'éther, on finit par enlever le dernier dérivé.

L'*iodure de tétrahydroœnanthylidenphosphonium* est en lamelles minces, incolores, douces au toucher. Il fond à 120-122° en un liquide jaunâtre; à une température plus élevée, il émet des vapeurs blanches, combustibles, se colore de plus en plus et finit par laisser un faible résidu charbonneux, sans dégager d'hydrogène phosphoré.

Il est plus léger que l'eau, dans laquelle il est insoluble; chauffé avec ce liquide, il dégage un peu d'hydrogène phosphoré et il se rassemble à la surface sous forme de gouttelettes oléagineuses; il est à peine soluble dans l'éther et dans le chloroforme froids, très soluble au contraire dans l'alcool.

La lessive de soude lui enlève de l'iode; après la réaction, l'éther s'empare d'un produit jaune, sirupeux, qui finit par cristalliser, sans doute une phosphine œnanthylique.

VI

CHLORAL.

En raison de sa nature aldéhydique, le chloral se combine également à l'iodure de phosphonium, la dissolution s'effectue lentement, avec production d'une coloration rose et formation d'une matière butyreuse; en ajoutant de l'éther, cette dernière se dissout, tandis qu'il reste au fond du vase des cristaux d'iodure de phosphonium, qui deviennent le point de départ de bulles gazeuses, dont la majeure partie est retenue par le liquide éthéré. Lorsque tout l'iodure a disparu, on évapore l'éther sous une cloche sulfurique; il se dégage de l'acide iodhydrique en abondance et il reste comme résidu une masse cristalline, que l'on purifie par des lavages avec un peu d'éther et par compression dans du papier buvard.

L'analyse de ce corps conduit à la formule

$$(C^{4}HCl^{3}O^{2})^{2}PhH^{3},$$

ce qui en fait une *dihydroxychloralphosphine*.

A l'état de pureté, elle est sous forme de petits prismes durs, incolores, inaltérables. Elle fond vers 143° en répandant une odeur particulière, désagréable, et en se décomposant partiellement. Elle est soluble dans l'alcool et dans l'éther; son soluté alcoolique ne précipite pas par le chlorure platinique, additionné d'acide chlorhydrique. Elle est légèrement soluble dans l'eau, solution qui précipite en noir par le nitrate d'argent, sans formation de miroir métallique, même après l'addition d'un peu d'ammoniaque et d'une goutte de lessive de soude.

Chauffée brusquement, elle fond, émet des vapeurs blanches, puis dégage de l'hydrogène phosphoré, spontanément inflammable; la majeure partie se volatilise et il reste au fond du tube une petite quantité de matière charbonneuse. Desséchée

à l'étuve, vers 100°, elle perd lentement une partie du chloral qu'elle renferme, et, vers 120°, il se sublime des cristaux qui répondent sensiblement à la formule

$$(C^4HCl^3O^2)^3PhH^3.$$

Attaquée par une lessive de soude, elle dégage de l'hydrogène, sans mélange d'hydrogène phosphoré. La dissolution s'opère avec élévation de température et production d'une coloration rouge. On constate alors dans la liqueur la présence, à l'état de sels, des acides chlorhydrique, formique et hypophosphoreux. Comme il ne se sépare pas de chloroforme, la réaction peut être exprimée par l'équation suivante :

$$(C^4HCl^3O^2)^2PhH^3 + 11KHO^2 = PhH^2KO^4 + 6KCl + 4C^2HKO^4 + 5H^2O^2 + 2H^2.$$

L'hydrogène naissant paraît ramener un peu de chloral à l'état d'aldéhyde, car le liquide distillé fournit un léger miroir avec le nitrate d'argent ammoniacal.

VII

BUTYLCHLORAL.

Le butylchloral se comporte comme le chloral : traité par la moitié de son poids d'iodure de phosphonium, à basse température, il donne un liquide rose, avec dégagement de bulles gazeuses, qui se dissolvent dans l'éther, ajouté au bout de 3 heures d'action ; après 24 heures, la dissolution est complète et l'éther abandonne à l'évaporation, du jour au lendemain, une matière cristallisée, la *dihydroxybutylchloralphosphine*,

$$(C^8H^5Cl^3O^2)^2PhH^3.$$

Elle est en cristaux prismatiques, incolores, fusibles à 96° sans décomposition, solubles dans l'alcool, l'éther et le chloroforme, insolubles dans l'eau froide.

Elle est très stable ; l'eau, même à l'ébullition, ne l'altère pas sensiblement.

Chauffée dans un tube, elle dégage de l'hydrogène phosphoré spontanément inflammable ; il se sépare quelques gouttelettes qui se condensent contre les parois ; finalement, il reste un faible résidu charbonneux.

Elle est inattaquable à froid par l'acide nitrique; mais à chaud, elle est vivement oxydée.

Elle se dissout dans une lessive de soude; en chauffant, il se dégage de l'hydrogène, tandis qu'il passe à la distillation un liquide incolore qui est du propylène dichloré, ce qui indique qu'il y a eu régénération de butylchloral :

$$(C^8H^6Cl^3O^2)^2PhH^3 + 5KHO^2 = PhH^2KO^4 + 2KCl + 2C^2HKO^4 + 2C^6H^4Cl^2 + H^2O^2 + 2H^2.$$

VIII

ALDÉHYDES AROMATIQUES.

De Girard a constaté que les aldéhydes aromatiques se combinent avec l'iodure de phosphonium.

Verse-t-on dans un flacon, entouré de glace, 21 p. d'aldéhyde benzoïque et 16 p. d'iodure pulvérisé, il y a dissolution, sans élévation sensible de température, et formation d'une masse butyreuse à laquelle l'éther enlève un liquide sirupeux, légèrement coloré en jaune.

Ce liquide, qui possède l'odeur de l'essence d'amandes amères, est insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool et dans l'éther; abandonné à lui-même, il finit par se convertir en une masse épaisse, au sein de laquelle on distingue quelques aiguilles prismatiques. Il contient de l'iode qu'on peut lui enlever avec une dissolution alcaline; en reprenant par l'éther le produit de la réaction, on sépare finalement un liquide sirupeux, jaunâtre, qui ne laisse point déposer de cristaux sous la cloche sulfurique, même après plusieurs jours.

L'iodure de phosphonium réagit vivement sur l'aldéhyde salicylique, le mélange entre en ébullition et se colore fortement.

Si l'on opère à basse température, l'attaque a lieu lentement et on recueille une masse butyreuse à laquelle l'éther enlève un liquide huileux, plus ou moins coloré en brun.

Ce liquide est peu soluble dans le chloroforme. Il n'a pas été obtenu à l'état cristallisé.

IX

ACÉTONE.

Au contact de l'iodure de phosphonium, l'acétone se colore, s'échauffe, entre en ébullition et dégage de l'hydrogène phosphoré.

En opérant dans un mélange de glace ou de sel marin, il ne se produit plus de dégagement gazeux, le liquide se colore en jaune et la dissolution est complète au bout de quelques heures. Le produit de la réaction, après des lavages à l'éther, est sous forme d'un liquide mobile, soluble dans l'eau et dans l'alcool, insoluble dans l'éther et le sulfure de carbone.

A chaud, il se décompose, émet des vapeurs d'acide iodhydrique, puis de l'hydrogène phosphoré spontanément inflammable; il reste un liquide rouge qui se prend par le refroidissement en une masse vitreuse, rouge, laquelle se charbonne à une température plus élevée. A froid, dans le vide, il dégage encore de l'acide iodhydrique.

Le soluté aqueux est acide au papier de tournesol; il fait effervescence avec le carbonate de soude et l'on perçoit l'odeur de l'hydrogène phosphoré. L'acide nitrique

en sépare de l'iode. Il précipite en jaune par l'acétate neutre de plomb ; en jaune pâle par le nitrate d'argent, dernier précipité qui ne tarde pas à noircir, ainsi que la liqueur surnageante.

A l'analyse, on obtient des nombres qui sont compris entre les formules suivantes :

$$(C^6H^6O^2)^2PhH^4I \text{ et } (C^6H^6O^2)^3PhH^4I.$$

C'est donc un mélange ; traité par la potasse caustique, en quantité exactement nécessaire pour enlever l'iode, il cède à l'éther un liquide inodore, phosphoré, soluble dans l'eau, ne pouvant être distillé sans décomposition.

BIBLIOGRAPHIE

DES

ALDÉHYDES A FONCTION MIXTE.

ABELJANZ. — Recherches sur l'éther bichloré, Soc. ch., t. XV, p. 74. — Aldéhyde glycolique, t. XVI, p. 279 ; t. XVII. p. 162.

BARBIER. — Action de l'anhydride acétique sur quelques aldéhydes-phénols, Soc. ch., t. XXXIII, p. 52.

BAEYER. — Combinaisons des aldéhydes avec les phénols, Soc. ch., t. XVII, p. 276. — Action sur le furfurol, Soc. ch., p. 277.

— — Recherches sur le furfurol : acides furfuroerylique, furonique et hydrofurfuronique, Soc. ch., t. XXVIII, p. 383 ; t. XXX, p. 77.

BAEYER ET TŒNNIÈS, — Sur l'acide furfurangélique et le furfurobutylène, Soc. ch., t. XXX, p. 79.

BECKETT ET WRIGHT. — Transformation de l'acide opianique en aldéhyde diméthyl-protocatéchique, Soc. ch., t. XXVI, p. 89.

BEILSTEIN ET REINECKE. — Combinaisons cyauiques des aldéhydes aromatiques, Soc. ch., t. V, p. 370.

BERTAGNINI. — Combinaisons de quelques huiles volatiles avec les bisulfites alcalins, Ann. Phys. et Ch., t. XXXVIII, p. 370 ; 3e série.

BERTAGNINI ET CANNIZZARO. — Transformation de l'essence d'anis en alcool anisique, Même Recueil, t. XLVII, p. 285.

BISCHOFF. — Combinaison du furfurol et de l'uréthane, Soc. ch., t. XXIII, p. 275 ; avec les aldéhydes salicylique et anisyque, Soc. ch., p. 273.

BOESLER. — Anisoïne, anisyle et acide anisylique, Soc. ch., t. XXXVI, p. 582.

BRIEGEL. — Réduction de l'acide nitrosalicylique par le sodium, Soc. ch., t. V, p. 281.

BÜCKING. — Aldéhyde paroxybenzoïque, Soc. ch., t. XXVI, p. 556.

CAHOURS. — Recherches chimiques sur les essences de fenouil, de badiane et d'anis, Ann. Phys. et Ch., t. II, p. 274 ; 3e série. — Hydrure d'anisyle, t. XIV. p. 484.

— — Action du perchlorure de phosphore, t. XIII, p. 354.

— — Hydrure de sulfosalicyle, C. R., t. XXV, p. 458 ; 1847.

— — Recherches sur le furfurol : thiofurfurol, Ann. Ch. et Phys., t. XXIV, p. 277 ; 3e série.

— — Recherches sur les corps isomères. — Salicylol et dérivés, Ann. Ch. et Phys., t. LII, p. 192 ; 3e série.

CARLES. — Étude sur le givre de vanille, Journ. Ph. et Ch.. . XII, p. 52 ; et Soc. ch., t. LII, p. 12.

CIAMICIAN ET DENNSTEDT. — Sur la furfurylamine, Soc. ch., t. XXXVI, p. 451

Correta et Körner. — Transformation de l'acide méthylphlorétique en aldéhyde anisique, Soc. ch., t. XXIV, p. 309.

Credner. — Action de l'aldéhyde salicylique sur l'acétamide, Soc. ch., t. XIII, p. 453.

Dumas. — Note sur l'huile essentielle de Reine-des-Prés (*Spiræa ulmaria*), Ann. Phys. et Ch., t. LXIX, p. 326.

Etti. — Combinaisons de la vanilline avec le pyrogallol et la phloroglucine. Soc. ch., t. XXXIX, p. 75.

Ettling. — Recherches sur l'essence de Reine-des-Prés et sur l'acide salicyleux, Ann. Phys. et Ch., t. I, p. 490 ; 3e série.

Fischer (E.). — Sur le furfurol : furoïne, furile, benzofuroïne, Soc. ch., t. XXXV, p. 692 ; t. XXXVIII, p. 302.

Fischer (O.). — Furfurol et diméthylaniline, Soc. ch., t. XXX, p. 289.

Fittig et Mielck. — Oxydation de l'acide pipérique : pipéronal, Soc. ch., t. XII, p. 389.

— — — Recherches sur l'acide pipérique, Soc. ch., t. XIII, p. 455.

Fittig et Remsen. — Recherches sur le pipéronal, t. XVI, p. 331.

Fitz et Ladenburg. — Sur quelques dérivés de l'aldéhyde paroxybenzoïque, Soc. ch., t. XV, p. 414.

Forster. — Sur la présence du furfurol dans les liquides fermentés, Soc. ch., t. XXXVIII, p. 204.

Gobley. — Recherches sur le principe odorant de la vanille, Journ. Ph. et Ch., t. XXXIV, p. 401.

Gudkow. — Sur le principe du son, fournissant le furfurol, Soc. ch., t. XIV, p. 267.

Haarmann. — Dérivés de l'aldéhyde salicylique. — Anilides. — Action de l'ammoniaque et de l'acide cyanhydrique, Soc. ch., t. XX, p. 286.

Helkenberg et Tiemann. — Sur les aldéhydes de l'orcine et leurs dérivés, Soc. ch., t. XXXIII, p. 368.

Hantzsch. — Sur le para-oxyphénol et sur quelques aldéhydes et alcools dérivant de l'hydroquinon, Soc. ch., t. XXXVI, p. 481.

Henry. — Action du perchlorure de phosphore sur l'aldéhyde salicylique, Soc. ch., t. XII, p. 403.

— — Action du perbromure de phosphore, Soc. ch., t. XIII. p. 174.

Herzfeld. — Dérivés de l'aldéhyde paroxybenzoïque, Soc. ch., t. XXIX, p. 518 ; t. XXX, p. 296.

Herzfeld et Tiemann — Sur quelques dérivés de l'aldéhyde paroxybenzoïque, Soc. ch., t. XXVIII, p. 303.

Jobst et Hesse. — Sur quelques principes de l'écorce de coto. — Leucotine, Soc. ch., t. XXIX, p. 79.

Koppe et Tiemann. — Sur la préparation de l'aldéhyde protocatéchique par la pyrocatéchine et sur quelques dérivés du gaïacol et du crésol, Soc. ch., t. XXXVII, p. 423.

Ladenburg. — Sur une nouvelle classe de corps, les aldéhydines, Soc. ch., t. XXXI, p. 33.

Lévy et Tiemann. — Sur le résorcène-aldéhyde, le résorcylaldéhyde, et quelques-uns de leurs dérivés, Soc. ch., t. XXX, p. 209.

Liebermann et Schwarzer. — Action de l'acide sulfurique sur l'aldéhyde salicylique : acide rosolique, Soc. ch., t. XXVI, p. 518.

Limpricht. — Recherches sur les acides mucique et pyromucique, Soc. ch., t. XIX, p. 458. — Alcool furfurolique, Soc. ch., p. 465.

Lowig. — Mémoire sur l'huile volatile d'ulmaire, Ann. Phys. et Ch., t. LXI, p. 219; 1836.

Ludwig et Tiemann. — Sur l'aldéhyde métoxybenzoïque et sur ses dérivés, Soc. ch., t. XXXIX, p. 333.

Matsmoto et Tiemann. — Sur les dérivés de l'acide diméthylprotocatéchique et de l'acide vanillique, Soc. ch., t. XXVII, p. 301.

MAZZARA. — Sur un nitrodérivé de l'aldéhyde oxybenzoïque, Journ. Ph. et Ch., t. XXVI, p. 454.
— — De l'action de quelques aldéhydes aromatiques sur la quinine. Soc. ch., t. XLI, p. 65.
MEYER (V.). — Présence du furfurol dans l'acide acétique cristallisable du commerce, Soc. ch., t. XXXII, p. 670.
MULLER ET TIEMANN. — Dérivés de l'hydroquinon. — Aldéhyde gentisique et dérivés, Soc. ch., t. XXXVII, p. 417.
ODERNHEIMER. — Contribution à l'histoire du furfurol : furfuraldoxime, Soc. ch., t. XLII, p. 446.
PAGENSTECHER. — Sur l'eau distillée et l'huile des fleurs du *Spiræa ulmaria*, Ann. Ph. et Ch., t. XLVIII, p. 351 ; 1838.
PIRIA. — Transformation d'acides aromatiques en aldéhydes correspondants, Ann. Phys. et Ch., t. LXIX, p. 113.
— — Recherches sur la salicine et les produits qui en dérivent. Ann. Phys., t. LXIX, p. 281.
PERKIN. — Hydrures de benzosalicyle et de disalicyle, Soc. ch., t. VIII, p. 94.
— — Sur quelques dérivés éthérés de l'hydrure de salicyle, Soc. ch., t. IX, p. 236.
— — Production artificielle de la coumarine, t. X, p. 279. — Hydrure de benzyl-salicyle et d'acéto-salicyle, t. X, p. 280, 282.
— — Hydrure de butyrosalicyle et acide butyrocoumarique, Soc. ch. t. XII, p. 300.
— — Action de l'éthylate de sodium sur l'hydrure de salicyle, Soc. ch., t. XII, p. 305.
— — Action de l'anhydride isobutyrique sur les aldéhydes aromatiques, Soc. ch., t. XXXIV, p. 604.
— — Acides dérivés de l'aldéhyde anisique, Soc. ch., t. XXIX, p. 36.
PHIPSON. — Action de l'acide nitrique sur l'acide salicylique : aldéhyde salicylique, Soc. ch., t. XXIX, p. 522.
PINNER. — Sur l'acétal glycolique, Soc. ch., t. XVII, p. 348.
REIMER. — Synthèses d'aldéhydes aromatiques, Soc. ch., t. XXVI, p. 457.
REIMER ET TIEMANN. — Action du chloroforme sur les phénates alcalins, Soc. ch., t. XXVII, p. 121 ; t. XXX, p. 289.
ROSSEL. — Sur l'aldéhyde anisique. — Anisoïne, hydranisoïne et isohydranisoïne. — Action du chlorure d'acétyle, Soc. ch., t. XIII, p. 273.
SAMOSANDSKY. — Action de l'hydrogène naissant sur l'aldéhyde anisique. — Anisopinacone, Soc. ch., t. XII, p. 302.
SAMOSANDSKY ET SAYTZEFF. — Action de l'amalgame de sodium sur l'aldéhyde anisique, Soc. ch., t. IX, p. 499.
SCHIFF (HUGO). — Amides et uréides de l'aldéhyde salicylique, Soc. ch., t. XII, p. 60, 397.
— — Produits de condensation de l'aldéhyde salicylique, Soc. ch., t. XVIII, p. 346.
— — Sur les matières colorantes basiques dérivées du furfurol, Soc. ch., t. XXXV, p. 312.
SCHIFF (ROB). — Sur la furfurine et la furfuramide, Soc. ch., t. XXIX, p. 514.
SCHMIDT. — Action des aldéhydes sur le furfurol, Soc. ch., t. XXXVI, p. 375-451.
— — Action du furfurol sur les aldéhydes et les acétones, en présence de la soude, Soc. ch., t. XXXVII, p. 57.
SCHOTTEN. — Sur quelques dérivés de l'aldéhyde para-homosallcylique, Soc. ch., t. XXXI, p. 429.
SCHOTTEN ET TIEMANN. — Sur les trois aldéhydes oxytoluiques des dérivés crésylols isomériques par l'action du chloroforme sur les acides oxytoluiques correspondants, Soc. ch., t. XXXI, p. 416.
SCHUSTER. — Combinaison de l'aldéhyde anisique avec les amides primaires, Soc. ch., t. XIV, p. 313.

SCHUTZ. — Transformation du forfurol en acide pyromucique. Rép. de chim. pure, t. II, p. 228.
SCHWANERT. — Sur quelques produits de décomposition de l'acide mucique. Rép. de chim. pure, t. III, p. 354.
STÆDELER. — Préparation de l'aldéhyde anisique, Soc. ch., t. X, p. 151.
— — Action de l'amalgame de sodium sur l'aldéhyde salicylique, Soc. ch t. XIII, p. 537.
STENHOUSE. — Sur la furfuraniline et la furfurotoluidine, Soc. ch., t. XV, p. 112.
STOKKEBY. — Sur la vanilline, Soc. ch., t. V, p. 304.
STRECKER. — Sur une série de combinaisons des aldéhydes avec les amides, Soc., ch., t. XII, p. 367.
TIEMANN ET HAARMANN. — Sur la coniférine et sur sa transformation dans le principe aromatique de la vanille, Soc. ch., t. XXII, p. 385.
TŒNNIES. — Transformation de l'acide furfurangélique en acide azélaïque, Soc. ch., t. XXXIII, p. 128.
VÉE. — Note sur le givre de vanille, Journ. Ph. et Ch., t. XXXIV, p. 412.
WILLIAM GRÉVILLE. — Sur la production du furfurol par l'action de la vapeur surchauffée sur le bois, Soc. ch., t. XIX, p. 162.
WURTZ. — Aldol et dérivés, Comptes rendus, t. LXXIV, p. 1361; t. LXXVI, p. 1165; t. LXXXIII, p. 255; t. XCVII, p. 46 et 1280; t. LXXXVIII, p. 454 et 1154; t. XCI, p. 1050; t. XCII, p. 1438; t. XCVII, p. 1525.
ZWENGER. — Aldéhyde disalicylique, Soc. ch., t. XIV, p. 454.

ADDITIONS.

Action du trichlorure de phosphore sur les aldéhydes [1].

Suivant Fossek, le trichlorure de phosphore se dissout dans les aldéhydes propionique, isobutylique, isovalérique et benzoïque, avec élévation de température, mais sans dégagement d'acide chlorhydrique, en donnant naissance à des liquides huileux, que l'eau décompose avec production d'acide chlorhydrique et formation de deux couches : la supérieure, huileuse, est un mélange de l'aldéhyde employé avec les produits complexes qui résultent de l'action de l'acide chlorhydrique; l'inférieure, aqueuse, renferme un acide phosphoré, que l'on isole en évaporant le soluté à sec et en reprenant le résidu par l'alcool.

Les acides phosphorés ainsi obtenus sont stables, solubles dans l'eau et les alcalis, peu solubles dans l'éther, encore moins dans l'éther, insolubles dans la benzine. Ils sont monobasiques et donnent des sels cristallisés avec les alcalis.

Avec l'aldéhyde isobutylique, l'acide a pour formule $C^{6}H^{11}PhO^{8}$. Il fond à 168°-169°.

Celui qui dérive de l'aldéhyde isovalérique fond à 183°-184° et répond à la formule $C^{10}H^{15}PhO^{8}$, tandis que celui qu'on prépare avec l'aldéhyde propionique ne fond qu'à 158°-160°.

L'aldéhyde benzoïque fournit également un acide cristallisé.

Quant à l'aldéhyde ordinaire, il se charbonne immédiatement au contact du trichlorure de phosphore.

Action de la potasse alcoolique sur un mélange d'aldéhydes [2].

On sait que la potasse alcoolique transforme l'aldéhyde isobutylique en *glycol diisopropyl-éthylénique :*

$$C^{16}H^{18}O^{4} = C^{16}H^{14}(H^{2}O^{2})(H^{2}O^{2});$$

en atomes :

$$C^{8}H^{9}O^{2} = C^{3}H^{7}.CHOH\text{-}CHOH.C^{3}H^{7}.$$

1. *Monatschrifte für Chemie*, t. V, p. 121.
2. Même recueil, p. 119.

Fossek a constaté que cette réaction est applicable à un mélange d'aldéhyde isobutylique avec d'autres aldéhydes, en proportions équimoléculaires ; on peut d'ailleurs remplacer la potasse par l'amalgame de sodium. Fossek a préparé par ce moyen :

1° Un *glycol méthyl-isopropyl-éthylénique*.

$$C^{12}H^{14}O^{4} = C^{12}H^{10}(H^2O^2)(H^2O^2);$$

en atomes :

$$C^6H^{14}O^2 = CH^3.CHOH\text{-}CHOH.C^3H^7.$$

Ce dérivé, qui s'obtient au moyen de l'aldéhyde acétique et de l'aldéhyde isobutylique, est doué d'une odeur faible et agréable; il cristallise au voisinage de zéro et bout à 204°-208°.

2° Un *glycol isopropyl-isobutyl-éthylénique*.

$$C^{18}H^{20}O^{4} = C^{18}H^{16}(H^2O^2)(H^2O^2),$$

en atomes,

$$C^9H^{20}O^2 = C^3H^7.CH^2.CHOH\text{-}CHOH.C^3H^7,$$

que l'on prépare avec les aldéhydes isovalérique et isobutylique. Il cristallise en longues aiguilles, fusibles à 80°-81°.

3° Un *glycol phényl-isopropyl-éthylénique*,

$$C^{22}H^{18}O^{4} = C^{22}H^{12}(H^2O^2)(H^2O^2),$$

en atomes,

$$C^{11}H^{16}O^2 = C^6H^5.CHOH\text{-}CHOH.C^3H^7,$$

qui prend naissance au moyen des aldéhydes benzoïque et isobutylique.

Il cristallise dans la benzine en cristaux fusibles à 81°-82°.

Sur le produit d'addition de l'acide chlorhydrique et de l'aldéhyde αγ-dichlorocrotonique[1]. [Page 145].

On a vu que Natterer a pu fixer une molécule d'acide chlorhydrique sur l'aldéhyde αγ-dichlorocrotonique, lequel se convertit en aldéhyde trichlorobutyrique :

$$C^8H^4Cl^2O^2 + HCl = C^8H^5Cl^3O^2.$$

L'auteur a repris l'étude de cette réaction et cherché à établir la formule rationnelle de ce produit d'addition.

Lorsqu'on soumet cet aldéhyde à une ébullition prolongée avec de l'eau, en pré-

1. *Monatschrifte für Chemie*, t. V, p. 251.

sence du carbonate de baryum, il perd tout son chlore et les éléments de l'acide chlorhydrique sont remplacés par ceux de l'eau :

$$C^8H^4Cl^2O^2 + 2H^2O^2 = 2HCl + C^8H^6O^6.$$

Pour isoler ce produit, il faut filtrer le liquide, le concentrer, le laver à l'éther pour enlever des traces de composé chloré, éliminer le chlorure de baryum à l'aide du sulfate d'argent, filtrer de nouveau et abandonner dans le vide. Finalement, il reste une masse vitreuse, très soluble dans l'eau, insoluble dans l'éther, l'alcool absolu et le chloroforme. Le soluté aqueux, que la levure de bière ne fait pas fermenter, réduit à chaud la liqueur de Fehling, ainsi que la solution ammoniacale d'argent, précipite par l'acétate de plomb et dissout abondamment la chaux, surtout à chaud. Traité par l'amalgame de sodium, en solution alcaline, il paraît donner, non un produit de réduction, mais un mélange formé d'un acide et d'un corps neutre.

Natterer admet qu'il possède la formule atomique suivante :

$$C^4H^6O^3 = CH^2OH.CH^2.CO.CHO,$$

et il en déduit pour l'aldéhyde trichlorobutyrique :

$$C^4H^5Cl^3O^2 = CH^2Cl.CH^2.CCl^2CHO.$$

L'aldéhyde trichlorobutyrique donne par oxydation un acide trichlorobutyrique très stable; car il n'est altéré à froid ni par la poudre de zinc, en présence de l'eau, ni par une ébullition prolongée avec une solution saturée d'iodure de potassium dans de l'eau alcoolisée. Traité par une solution aqueuse d'hydroxylamine, suivant la méthode de Meyer, cet acide ne fait la double décomposition ni à froid ni à chaud et ne donne naissance, dans aucun cas, à un dérivé azoté.

Lorsqu'on abandonne à elle-même une solution de trichlorobutyrate de soude, on constate qu'elle s'acidifie de plus en plus et qu'il y a formation de chlorure de sodium; en saturant l'acide, non avec le carbonate de sodium, mais avec le carbonate d'argent, il se forme rapidement du chlorure d'argent, et le soluté filtré abandonne à l'éther un liquide huileux, insoluble dans la soude froide, soluble dans l'eau de baryte bouillante, partiellement cristallisable, bouillant vers 210°-230°. Ce nouveau corps, qui n'a pas encore été isolé à l'état de pureté, paraît être un *dichlorobutyrolactone*.

Enfin, en chauffant à l'ébullition, pendant quatre jours, l'acide trichlorobutyrique avec 100 fois son poids d'eau, on lui enlève tout son chlore à l'état d'acide chlorhydrique, et on obtient finalement un acide ayant pour formule $C^8H^6O^8$:

$$C^8H^5Cl^3O^4 + 2H^2O^2 = 3HCl + C^8H^6O^8,$$

en atomes,

$$C^4H^6O^4 = CH^2OH.CH^2.CO.CO^2H.$$

Combinaison de l'aldéhyde paroxybenzoïque avec le β-naphtol [1].

[Page 811.]

On sait que les aldéhydes aromatiques s'unissent aux phénols pour engendrer des produits de condensation. Trzcinski a repris cette étude et a fait connaître quelques faits nouveaux, notamment l'action qu'exerce le β-naphtol sur l'aldéhyde paroxybenzoïque.

5 p. de cet aldéhyde sont-elles mélangées à 12 p. de β-napthol, avec addition de 50 p. d'acide sulfurique concentré, le mélange s'échauffe, devient violet foncé, puis rouge, après deux ou trois heures de chauffe au bain-marie; pendant cette opération, il ne se dégage que de faibles quantités d'acide sulfureux. Traité par l'eau, la masse laisse déposer des flocons jaunes, confusément cristallisés, constituant un acide qu'on transforme à l'ébullition, avec du carbonate de calcium, en un sel de calcium très soluble dans l'eau chaude. Après plusieurs cristallisations, on décompose ce sel par l'acide chlorhydrique, qui se combine avec l'acide mis en liberté, et on chasse l'acide chlorhydrique à 120°-130°.

Le corps ainsi obtenu, que Trzcinski nomme *acide mélinoïne-trisulfonique*, a pour formule

$$C^{68}H^{20}O^{8}(S^{2}O^{6})^{3};$$

en atomes,

$$C^{34}H^{17}O^{3}(SO^{3}H)^{3}.$$

Il est assez soluble dans l'eau, insoluble dans l'alcool absolu; il se dissout avec une belle fluorescence verte dans les acides sulfurique et azotique concentrés; l'ébullition avec ce dernier ne l'altère pas. Attaqué par la poudre de zinc, en solution alcaline, il fournit un produit de réduction que l'acide chlorhydrique précipite à l'état de beaux prismes, d'un rouge brun, facilement oxydables à l'air.

C'est un acide fort, que l'acide acétique ne sépare pas de ses sels. Les combinaisons avec les alcalis et les bases alcalino-terreuses cristallisent en fines aiguilles qui sont solubles dans l'eau.

L'acide mélinoïne-trisulfonique s'obtient également en partant de l'essence d'amandes amères. A cet effet, 10 p. d'aldéhyde benzoïque et 20 p. de β-napthol sont dissoutes à chaud dans 1 p. d'alcool et on ajoute peu à peu au mélange 6 p. d'acide sulfurique concentré; le liquide entre en ébullition et finit par se prendre en une masse cristalline, qu'on lave à l'alcool et qu'on sèche à 100°. Ce produit, déjà obtenu par Baeyer, qui lui attribue la formule $C^{68}H^{26}O^{6}$, est introduit peu à peu dans 4 p. d'acide sulfurique concentré; on chauffe d'abord à 100°, puis à 200°, température à laquelle il se produit un vif dégagement d'acide sulfureux; on précipite enfin par l'eau l'acide mélinoïne-trisulfonique.

Abstraction faite des groupes sulfonés, le β-naphtol réagit sur l'aldéhyde paroxybenzoïque d'après l'équation suivante :

$$2C^{14}H^{6}O^{4} + 2C^{20}H^{8}O^{2} + O^{2} = C^{68}H^{20}O^{6} + 4H^{2}O^{2}.$$

1. *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. XVI, p. 2835.

En faisant réagir l'aldéhyde salicylique sur le phénol, Trzcinski a obtenu la matière colorante déjà signalée par Liebermann. On mélange 2.5 p. d'aldéhyde avec 1 p. de phénol, et on chauffe au bain-marie avec 1 p. d'acide sulfurique étendu du tiers de son poids d'acide acétique cristallisable. On lave le produit de la réaction à l'eau bouillante, on le dissout dans la soude et on le précipite par l'acide chlorhydrique. Ce corps, que l'auteur nomme *oxyaurine*, répond à la formule $C^{38}H^{14}O^{8}$ et se forme d'après l'équation suivante :

$$C^{14}H^{6}O^{4} + 2C^{12}H^{6}O^{2} + O^{4} = C^{38}H^{14}O^{8}\,2H^{2}O^{2}.$$

Sur la méthode de Jackson et Menke pour transformer le camphre en bornéol[1].

[Page 480.]

On a vu que, pour effectuer cette transformation, Jackson et Menke conseillent de dissoudre 10 grammes de camphre dans son poids d'alcool et d'ajouter ensuite, en petits morceaux, un peu plus que la quantité de sodium indiquée par la théorie (4 grammes) :

$$C^{20}H^{16}O^{2} + H^{2} = C^{20}H^{18}O^{2}.$$

En précipitant ensuite par l'eau et en faisant cristalliser le produit dans aussi peu d'alcool que possible, le rendement serait presque théorique, d'après les savants américains.

Kachler et Spitzer n'ont pas obtenu un résultat aussi satisfaisant en répétant cette expérience. Dans une série d'essais, ils n'ont obtenu qu'un mélange de bornéol et de camphre, mélange qu'il est difficile de séparer. En attaquant ce mélange par le perchlorure de phosphore, on obtient de l'éther camphol chlorhydrique, $C^{20}H^{17}Cl$, et du camphre dichloré, $C^{20}H^{16}O^{2}Cl^{2}$. Un dosage de chlore permet d'évaluer à 25 pour 100 environ la quantité de bornéol contenue dans le produit de l'action du sodium sur une solution alcoolique de camphre.

Sur les camphres du Thuia occidentalis[2].

Suivant Jahns, l'essence de thuia est un liquide jaune verdâtre, à odeur cam-

1. *Monatschrifte für Chemie*, t. V, p. 50.
2. *Archives der Pharmacie*, t. XXI, (3), p. 748.

phrée, ayant pour densité 0,918 à 15°; pour la raie D, l'indice de réfraction est égal à 1,46; le mélange est lévogyre :

$$\alpha_D = -5°19.$$

Soumise à la distillation fractionnée, cette essence donne d'abord des traces d'acides formique et acétique, puis un terpène qui passe 159°-165°; à 170°-190°, passe un mélange de plusieurs corps; à 195°-197°, un camphre lévogyre; à 197°-199°, un camphre dextrogyre. Enfin, au-dessus de 200°, on obtient des produits polymériques de ces matières camphrées.

Les deux *thuiols* sont des camphres qui ne diffèrent que par leurs points d'ébullition et leurs pouvoirs rotatoires :

$$\alpha_D = -8°28; \quad \alpha_D = +7°2$$

Leur densité est de 0,924 et leur indice de réfraction est égal à 1,452. Ils sont doués d'une odeur et d'une saveur camphrées.

Ils dissolvent le sodium avec un vif dégagement d'hydrogène; ils donnent, par l'acide nitrique, de l'acide oxalique et des matières résineuses; par l'iode, du carvacrol; par le sulfure de phosphore, du cymène bouillant à 173°-175°.

Sur la pipérylhydrazine [1].

La *benzoyle-pipérylhydrazine*, $C^{14}H^6O^2(C^{10}H^{10}Az^2)$, en atomes

$$C^5H^{10}Az^2H.COC^6H^5,$$

se forme lorsqu'on mélange des solutions éthérées de pipérylhydrazine (2 mol.) et de chlorure de benzoyle (1 mol.). Il se forme en même temps du chlorhydrate de l'hydrazine qu'on enlève par l'alcool froid, puis on fait cristalliser le dérivé benzoylique dans l'alcool bouillant.

Il est sous forme d'aiguilles nacrées, fusibles à 195°, distillables sans décomposition, insolubles dans l'eau et dans l'alcool froid.

La *benzylidène-pipérylhydrazine*, $C^{14}H^4(C^{10}H^{12}Az^2)$ s'obtient directement au moyen de l'aldéhyde benzoïque :

$$C^{10}H^{12}Az^2 + C^{14}H^6O^2 = H^2O^2 + C^{14}H^4(C^{10}H^{12}Az^2).$$

Ce corps, auquel Knorr attribue la formule atomique suivante :

$$C^5H^{10}Az\text{-}AzCH.C^6H^5,$$

cristallise dans l'alcool bouillant en tables fusibles à 62-63°. Il est insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool bouillant, l'éther et la benzine. (Knorr.)

1. Liebig's *Ann. der Chem.*, t. CCXXI, p. 297 à 343.

Action des aldéhydes sur les phénols [1].

Ces recherches, qui ont été faites récemment par Michaël, ont principalement trait à l'action de l'aldéhyde benzoïque sur la résorcine. Le mélange de ces deux corps, chauffés directement, ne donne lieu à aucune réaction, mais il en est tout autrement lorsqu'on opère en présence de l'alcool additionné de quelques gouttes d'acide chlorhydrique ou d'acide sulfurique : il se produit un vif dégagement de chaleur, avec formation de matière résineuse et dépôt d'une matière blanche cristalline. L'alcool absolu n'est pas indispensable, mais dans le cas de l'alcool étendu, la résine se sépare au fur et à mesure de sa formation; dans le premier cas, le liquide alcoolique est-il additionné d'une grande quantité d'eau, on obtient un précipité blanc, volumineux, qui est le produit de la réaction des deux corps réagissants.

Parties égales d'aldéhyde benzoïque et de résorcine, dissoutes dans 30 p. d'eau additionnées d'une goutte d'acide, le tout chauffé à l'ébullition, donnent naissance à une matière résineuse.

La résine blanche, séchée dans le vide, paraît répondre à la formule $C^{52}H^{20}O^{8}3H^{2}O^{2}$. Traitée à l'ébullition par son poids d'acide acétique cristallisable et autant d'acétate de soude fondu, il se forme un tétracétate blanc, amorphe, insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool et le xylène, surtout à chaud.

La benzaldéhyde-résorcine prend sans doute naissance d'après l'équation suivante :

$$2C^{14}H^{6}O^{2} + 2C^{12}H^{6}O^{4} = 2H^{2}O^{2} + C^{56}H^{20}O^{8}.$$

Michaël conclut de ses expériences que les mélanges d'aldéhydes et de phénols sont convertis en résines blanches sous l'influence des acides; que la résorcine benzaldéhyde se transforme, sous l'influence des acides étendus, en deux produits cristallins, dont l'un est isomérique avec la résine; que les alcalis convertissent également le mélange d'aldéhyde benzoïque et de résorcine en résine; que les solutions alcalines, traitées par les acides, régénèrent la résine cristallisable ; enfin, que les résines végétales sont vraisemblablement le résultat de la réaction des aldéhydes sur les phénols, ces corps étant des produits formés par les cellules végétales.

Suivant Michaël et Comey [2], lorsqu'on chauffe pendant quelques instants, à 100°, poids égaux d'aldéhyde ordinaire et d'orcine dans 8 p. d'alcool additionné de 3 gouttes d'acide chlorhydrique concentré, il se fait immédiatement un précipité. Lavé à l'eau et à l'alcool, puis séché à 100° dans un courant d'acide carbonique, ce précipité donne à l'analyse des chiffres qui conduisent à la formule $C^{36}H^{20}O^{4}$:

$$2C^{4}H^{4}O^{2} + 2C^{14}H^{8}O^{4} = 2H^{2}O^{2} + C^{36}H^{20}O^{4}.$$

Il est en petites plaques jaune clair, assez stables à la température ordinaire.

1. *Amer. Chem. Journ.*, t. V, p. 338.
2. *Même recueil*, p. 349.

mais se colorant rapidement en brun au voisinage de 100°. Il est insoluble dans les dissolvants ordinaires; les alcalis le dissolvent, mais le soluté brunit rapidement au contact de l'air.

L'action de l'aldéhyde sur la résorcine conduit à des résultats analogues.

Action de l'hydrate de chloral sur la résorcine[1].

Lorsqu'on chauffe pendant quelques heures une solution aqueuse de chloral hydraté et de résorcine, au réfrigérant ascendant, il ne tarde pas à se déposer un précipité cristallin. 5 p. d'hydrate, 10 p. de résorcine et 40 p. d'eau fournissent le meilleur rendement.

Soumis à l'analyse, ce produit cristallin ne contient pas de chlore et répond à la formule $C^{14}H^6O^6$:

$$C^{12}H^6O^4 + 2C^4HCl^3H^2O^2 = H^2O^2 + 3HCl + C^4HCl^3O^4 + C^{16}H^6O^6.$$

Le produit de la réaction, séché dans le vide, ne contient pas d'eau de cristallisation. Il cristallise par refroidissement de sa solution alcoolique chaude en aiguilles jaunes, fusibles à haute température : il se dépose en aiguilles prismatiques dans une solution chaude de résorcine; il est très soluble à chaud dans l'alcool et dans l'acide acétique. Sa solution sulfurique prend à l'air une belle couleur bleue. C'est un corps très avide d'oxygène.

Son dérivé diacétique, $C^{16}H^2O^2(C^4H^4O^4)^2$, s'obtient en le chauffant à 100° avec de l'anhydride acétique additionné d'acétate de soude fondu. Ce dérivé est en cristaux prismatiques, blancs, fusibles à 159°, solubles dans l'eau et dans l'alcool. Il est très stable et l'oxygène est sans action sur lui, même à la température de 120°.

Le chlorure de benzoyle réagit lentement à 120° sur le corps $C^{16}H^6O^6$; lorsque tout dégagement d'acide chlorhydrique a cessé, on traite par l'eau le produit de la réaction et le résidu insoluble à l'ébullition est purifié à plusieurs reprises par cristallisation dans l'alcool. Ce dérivé, qui a pour formule :

$$C^{16}H^2O^2(C^{14}H^6O^4)^2,$$

est en petits cristaux fusibles à 165°. insolubles dans l'eau, peu solubles dans l'alcool, même à chaud.

Le corps qui résulte de la réaction de l'hydrate de chloral sur l'orcine fond à 250° et donne un dérivé acétique qui fond à 190°. Il est plus stable que celui qui dérive de la résorcine.

Il est probable que les autres dérivés phénoliques pourront être obtenus de la même manière.

1. *Même recueil*, p. 550.

TABLE DES MATIÈRES

ALDÉHYDES

TROISIÈME PARTIE

CARBONYLES.

CHAPITRE PREMIER.

CHAPITRE II

CHAPITRE III

CHAPITRE IV

ISOMÈRES DU CAMPHRE.

QUATRIÈME PARTIE

QUINONS

CHAPITRE PREMIER

GÉNÉRALITÉS.

CHAPITRE II

QUINON.

CHAPITRE III

QUINONS $C^{2n}H^{2n-8}O^4$.

CHAPITRE IV

QUINONS $C^{2n}H^{2n-14}O^4$.

CHAPITRE V

QUINONS $C^{2n}H^{2n-16}O^4$ et $C^{2n}H^{2n-18}O^4$.

CHAPITRE VI

QUINONS $C^{2n}H^{2n-20}O^4$.

CHAPITRE VII

OXYANTHRAQUINONS.

CHAPITRE VIII

QUINONS PAUVRES EN HYDROGÈNE.

CINQUIÈME PARTIE

ALDÉHYDES A FONCTION MIXTE

CHAPITRE PREMIER

GÉNÉRALITÉS.

CHAPITRE II

ALDÉHYDES-ALCOOLS.

CHAPITRE III

ALDÉHYDES-PHÉNOLS.

ALDÉHYDES $C^{14}H^{6}O^{4}$.

ALDÉHYDES $C^{16}H^{8}O^{4}$.

ALDÉHYDES $C^{14}H^{6}O^{6}$.

ALDÉHYDES $C^{16}H^{6}O^{6}$.

ALDÉHYDES $C^{16}H^{8}O^{6}$.

ALDÉHYDES $C^{2n}H^{18-10}O^{8}$.

CHAPITRE IV

ALDÉHYDES-ÉTHERS.

ALDÉHYDE ANISIQUE.

ALDÉHYDE PIPÉRONYLIQUE.

ALDÉHYDE MÉTHYLPROTOCATÉCHIQUE.

CHAPITRE V

PHOSP INES DÉRIVÉES DES ALDÉHYDES.

FIN DES ALDÉHYDES.